UNIVERSITÉ DE BORDEAUX — FACULTÉ DES SCIENCES

N° D'ORDRE : 15

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Norbert DUFFAUT

INGÉNIEUR-CHIMISTE E.C.B.

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

1re Thèse. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HYDROLYSE DES CORPS GRAS. (ACTION CATALYTIQUE DE LA SILICE HYDRATÉE).

2e Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 novembre 1948, devant la Commission d'examen.

Président..... M. BRUS, Doyen de la Faculté des Sciences.

Examinateurs..... MM. QUELET, Professeur de Chimie organique.
ALLARD, Maître de Conférences.

BORDEAUX

IMPRIMERIE BIÈRE

18, 20, 22, rue du Peugue

—

1953

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX — FACULTÉ DES SCIENCES

N° D'ORDRE : 15

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Norbert DUFFAUT

INGÉNIEUR-CHIMISTE E.C.B.
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

1re Thèse. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HYDROLYSE DES CORPS GRAS. (ACTION CATALYTIQUE DE LA SILICE HYDRATÉE).

2e Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 novembre 1948, devant la Commission d'examen.

Président..... M. BRUS, Doyen de la Faculté des Sciences.

Examinateurs..... MM. QUELET, Professeur de Chimie organique.
ALLARD, Maître de Conférences.

BORDEAUX
IMPRIMERIE BIÈRE
18, 20, 22, rue du Peugue
—
1953

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen	BRUS	
Doyens honoraires . . .	PADÉ	Recteur honoraire de l'Académie d'Aix.
	PICART	Membre de l'Institut.
	DUPONT	Directeur adjoint de l'Ecole Normale supérieure.
	CHAINE	
	MERCIER	
Professeurs honoraires	PADÉ	Recteur honoraire de l'Académie d'Aix.
	BOUNHIOL . . .	
	DEVAUX	Membre de l'Institut.
	DUPONT	Directeur adjoint de l'Ecole Normale supérieure.
	PICART	Membre de l'Institut.
	DAURE	Recteur de l'Académie de Caen.
	CHAINE	
	MERCIER	
	KASTLER	Professeur à la Sorbonne.
Professeurs	DAGUIN	Géologie et Minéralogie.
	MILLOUX	Calcul infinitésimal.
	DANGEARD . . .	Botanique.
	GENEVOIS	Chimie biologique et Physiologie végét.
	CAU	Physique expérimentale.
	BRUS	Chimie.
	QUELET	Chimie organique.
	AVEL	Zoologie et Physiologie animale.
	MONDAIN-MONVAL	Chimie minérale et Chimie physique.
	ROUSSET	Physique générale.
	ROGER	Mécanique rationnelle.
	DUFRESNOY . . .	Mathématiques générales.
	WEILL	Anatomie comparée et Embryogénie.
Professeurs sans chaires	SERVANT	Physique.
	BOUNHIOL . . .	Zoologie.
	PISOT	Calcul des probabilités.
	DAVID	Botanique.
Maîtres de conférences honoraires	ARRIVAUT	
	DE PUYMALY	
Maîtres de conférences.	GAY	Minéralogie.
	ALLARD	Chimie.
	SCHOELLER . . .	Géologie.
	MARROT	Mathématiques.
	GUIZONNIER . .	Physique.
Chargé de suppléance.	RIBEREAU-GAYON	Chimie biologique et Physiologie végét.
Secrétaire	ARTIGUELONG	

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A Monsieur le Professeur BRUS

Doyen de la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux.

Hommage de très respectueuse gratitude.

A Monsieur le Professeur QUELET

de la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux.

En témoignage de ma profonde reconnaissance.

A MES PARENTS

A MES AMIS

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HYDROLYSE DES CORPS GRAS

(ACTION CATALYTIQUE DE LA SILICE HYDRATÉE)

INTRODUCTION

L'hydrolyse des corps gras est le dédoublement par l'eau, des glycérides qu'ils renferment en leurs éléments constitutifs, la glycérine et les acides gras. L'industrie de ces acides gras a pris ces dernières années un très grand développement. En dehors de leur emploi dans la fabrication des bougies, leur utilisation s'est très largement étendue à l'industrie textile et surtout à la savonnerie. De même, obtenus à partir de ces mêmes acides gras, les amides, les chlorures d'acide, les nitriles et les composés à cations actifs, en particulier, ont trouvé de très larges débouchés.

Dans la pratique opératoire, au cours de la scission des corps gras, les procédés classiques font appel à des catalyseurs qui se mélangent aux produits de la réaction et compliquent leur séparation.

Dans ce travail, nous nous sommes occupés de l'hydrolyse en autoclave, en particulier aux pressions moyennes, de différentes huiles et graisses en présence d'un catalyseur insoluble dans les produits réactionnels : la silice colloïdale. Nous avons divisé cette étude en quatre parties.

Dans la première partie, nous avons étudié les préparations industrielles de la silice et quelques-unes de ses propriétés.

Dans la seconde partie, nous nous sommes attachés à l'étude de l'hydrolyse de plusieurs corps gras industriels : une huile d'arachides, un suif, une huile de coprah et une huile de palme. Nous avons essayé de déterminer le mécanisme de la réaction, en précisant plusieurs points par l'étude de la scission de la tristéarine de synthèse.

Dans la troisième partie, la statique de cette réaction a fait l'objet de nos recherches.

Dans la quatrième partie, notre étude a porté sur le comportement des constituants après la réaction.

Le présent travail a été exécuté au Laboratoire des Corps gras de la Faculté des Sciences de Bordeaux, sous la direction de M. le Professeur R. QUELET. Avant de commencer l'exposé de ce travail, nous tenons à exprimer à ce Maître toute notre gratitude pour les conseils hautement éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer avec une constante bienveillance. Nous le prions d'accepter notre profonde reconnaissance pour ses précieux encouragements qui nous ont permis de surmonter de bien nombreuses difficultés.

Que M. J. ALLARD, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Bordeaux, trouve ici l'expression de notre gratitude pour les conseils qu'il nous a si souvent donnés.

Nous remercions M. PATY, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Nancy, de l'aide qu'il nous a amicalement apportée.

Nous formulons également nos très vifs remerciements pour le Centre national de la Recherche scientifique, grâce auquel il nous a été possible d'effectuer ces recherches.

HISTORIQUE

Ce fut CHEVREUL qui, dès 1813, découvrit la composition des corps gras, attirant pour la première fois l'attention des chimistes sur le rôle capital que peut jouer l'eau dans les réactions de déboublement.

S'appuyant sur les travaux de CHEVREUL, MILLY et MOTARD obtinrent, en 1831, les acides gras par saponification de diverses huiles au moyen de la chaux ; KREBITZ (1) améliora leur technique. Finalement MILLY, en 1855, opéra sous pression et combina ainsi la saponification calcaire à l'hydrolyse imaginée par BERTHELOT qui avait montré que l'eau seule, à 300°, dédoublait les corps gras en acides gras et glycérine.

Les procédés d'hydrolyse habituellement utilisés sont :

Hydrolyse sulfurique. — L'opération s'effectue dans des cuves doublées de plomb où les matières grasses et 3 % à 6 % de SO_4H_2 concentré sont chauffées par barbotage de vapeur d'eau. Les acides gras ainsi obtenus sont fortement colorés et la glycérine est pratiquement irrécupérable.

Procédé Twitchell. — L'hydrolyse s'effectue en présence de catalyseurs constitués au début par de l'acide naphtalène sulfonique sulfo-aliphatique (2), puis ces dernières années par des aryl alkyl sulfonates (3). Ces composés, émulsionnants puissants, permettent d'augmenter considérablement la surface de contact entre l'eau et les matières grasses. L'émulsion d'ailleurs, au cours de la réaction, est constamment entretenue par injection de vapeur

(1). KREBITZ, *D.R.P.*, 155-108.
(2). F. GOLDSCHMIDT, *Seifenseider* (1917), 41-530.
(3). J. RIPERT et J.-P. SISLEY, *Ind. Corps Gras* (1946), **1**, 5.

d'eau et agitation mécanique (4). L'influence catalytique est surtout due à la finesse de dispersion qui facilite les chocs ioniques sur les fonctions esters des glycérides ; en effet avec 0,5 % de SO_4H_2 correspondant à la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la préparation du réactif de TWITCHELL, nous n'obtenons qu'une hydrolyse négligeable, voire presque nulle, dans les mêmes conditions expérimentales.

Par le procédé de TWITCHELL, l'opération qui dure de trente-six à quarante-huit heures à 115° permet de scinder 95 à 98 % de corps gras après trois ou quatre soutirages (5).

Procédé en autoclave. — Aux pressions moyennes, de l'ordre d'une dizaine d'atmosphères, l'opération est menée dans des autoclaves cylindriques d'un volume voisin de 12 m^3 5, chauffés à la vapeur d'eau en présence de 30 % d'eau (6), et de 2 à 3 % de CaO ou de ZnO, ou même de MgO. Après soutirage, c'est-à-dire après remplacement de la première eau réactionnelle par un volume d'eau pure équivalent, l'hydrolyse va de 95 à 97 % (8). Dans ces conditions, opérant sous une pression voisine d'une dizaine d'atmosphères, l'hydrolyse dure au total une dizaine d'heures (7). Il est possible d'obtenir une scission quasi totale à condition de procéder à un deuxième soutirage (6).

Procédé Colgate. — Ces dernières années, aux Etats-Unis, un nouveau procédé s'est introduit dans l'industrie ; à très haute température, l'eau suffit à hydrolyser rapidement les corps gras (9). L'eau est admise en haut d'une tour de 18 mètres à 550° Farenheit (288°) à une pression supérieure à la vapeur saturante (42 kg. à 56 kg./cm^2) et les corps gras y sont admis par le bas. Le métal utilisé, l'« inconel » (10), nécessite une installation coûteuse.

(4). J. RIPERT et J.-P. SISLEY, *Ind. Corps Gras* (1946), **1**, 5.
(5). A.-E. BAILEY, *Ind. et Techn. Corps Gras*, Teintex 704.
(6). E. SCHLENKER, *Chem. u. techn. der Fette u. Fettprod.* (1937), 476.
(7). M. RITORCELLI et F. FOURNIER, *Ind. Corps Gras* (1945), **6**, 164.
(8). *U.S.A.P.*, 2.159.397 (1939).
(9). *U.S.A.P.*, 2.156.863 (1939).
(10). J. RIPERT et J.-P. SISLEY, *Ind. Corps Gras* (1946), **1**, 5.

Depuis très longtemps, l'eau seule sous pression avait été préconisée [11] pour la scission industrielle des graisses, mais les durées de travail aux conditions opératoires habituelles, les avaient fait sortir du cadre industriel. Parallèlement, dans des essais de laboratoire, KLIMONT [12], opérant avec 30 grammes de matières grasses et 500 grammes d'eau, n'hydrolysait à 165° que 42,4 % de suif au bout de huit heures de chauffage.

Aux pressions moyennes, il est donc nécessaire d'employer un catalyseur pour augmenter la vitesse d'hydrolyse.

Pour notre part, nous avons utilisé la silice colloïdale. Sous forme de gelée, la silice hydratée en pseudo-solution permet ainsi d'augmenter la surface de contact (20.000 fois) entre les corps gras et l'eau.

(11). *D.R.P.*, 27.321.
(12). KLIMONT, *Zeit. angew. chem.* (1901), **10**, 1270.

CHAPITRE PREMIER

LE CATALYSEUR. PRÉPARATION. PROPRIÉTÉS

La silice colloïdale qui possède des propriétés émulsionnantes connues depuis longtemps (1), (2), a permis de nombreuses applications, tant dans la dispersion des hydrocarbures (3), (4) et des graisses (5), (6) que dans l'industrie des textiles (7) et de la tannerie (7), (8).

Préparation du catalyseur. — Il existe une foule de brevets pour la préparation du gel de silice, les premiers auteurs qui l'ont étudié furent GRAHAM (9) et VAN BEMMELEN (10).

On obtient rapidement un gel ferme en utilisant la méthode DAVIS, PATRICK et MC GARACK (10). PATRICK (12) mélange à 50° HCl à 10 % en poids de gaz et du SiO_3Na_2 d = 1,185. Un autre procédé qui donne de bons résultats et que personnellement nous avons utilisé consiste à verser lentement dans une solution d'HCl à 8° B, SiO_3Na_2 d = 1,185 en agitant avant la fin ; dans ces conditions, nous avons toujours un excès d'ions H^+ qui agit comme retardateur de coagulation ; l'essorage en est facilité pour

(1). O. LANGE, *Technique des émulsions*, Dunod (1934), 19.
(2). DUBRISAY, *Phénomènes colloïdaux*, A. Colin (1936), 39.
(3). DUCLAUX, *Suspensions, Emulsions*, Hermann et Cie, 18.
(4). O. POTASCHMACHER et VOGEIN, *Br. Frs* (1939), 845-426.
(5). Soc. GIGNOUX et A. VISTERMAN, *Br. Frs* (1943), 888-113.
(6). F. MOSELEY, *Br. Frs* (1935), 749-446.
(7). V. HAYES, *Gratze. Br. Brit.* (1937), 470-699.
(8). N. WENNOSTSCHAP, *Br. Neer.* (1930), 301-805.
(9). Th. GRAHAM, *Phil. Trans.* (1861), 151-183.
(10). J.-M. Van BEMMELEN, *Z. anorg. chem.* (1897), **13**, 233.
(11). J.-M.-S. GARACK et W.-A. PATRICK, *Am. chem. Soc.* (1926), **42**, 946.
(12). W.-A. PATRICK, *U.S.A.P.* (1919), 1-297-724.

autant. Avec un *p*H légèrement supérieur à 7, nous avons une coagulation presque immédiate [13], [14].

Les gels de silice peuvent également être obtenus avec divers sels. Il existe, en particulier, les gels « au cuivre » [15] obtenus par action du SiO_3Na_2 sur le chlorure de cuivre et les gels au « fer » préparés en remplaçant le chlorure de cuivre par le chlorure de fer.

Il existe enfin une autre méthode qui peut avoir une certaine importance industrielle dans notre cas particulier, étant donné son prix de revient avantageux : le laitier pulvérisé traité par HCl concentré. Il est ainsi facile d'obtenir un abondant précipité de silice gélatineuse qui filtre bien.

Les gels obtenus par ces différentes méthodes, facilement essorables, sont ensuite lavés à l'eau chaude de préférence ; exempts d'électrolytes, ils sont directement utilisables pour préparer nos émulsions d'eau et de matières grasses.

Les émulsions. — Rappelons brièvement la définition et les propriétés d'une émulsion.

Une émulsion est un système stable dans lequel un liquide appelé liquide émulsionné se trouve dispersé à l'état de fins globules au sein d'un autre liquide non miscible au premier, grâce à une troisième substance appelée agent émulsionnant.

Type d'émulsion. — Si nous émulsionnons de l'huile d'arachides et de l'eau en présence de silice, divers essais de coloration nous ont permis de déterminer qu'il s'agissait d'une émulsion d'huile dans l'eau.

1° Le Rouge Soudan III qui ne colore sélectivement que les lipides, ne colore pas l'eau, milieu intermicellaire.

2° L'acide osmique ne donnant de précipité d'osmium métallique qu'avec les lipides, ne précipite que dans la phase dispersée.

(13). R. Berthon, thèse, Nancy (1933), 16.
(14). H.-A. Felis et J.-B. Firth, *J. Phys. Chem.* (1925), **29**, 241.
(15). R. Berthon, thèse, Nancy ,1933), 122.

Stabilité d'une émulsion. — L'émulsion ainsi préparée mécaniquement est stable, c'est-à-dire que chaque sphérule d'huile est enrobée par la silice hydratée. D'ailleurs, suivant les conceptions de DUCLAUX ([16]) et de DUBRISAY ([17]), ce qui fait la stabilité d'une émulsion, ce n'est pas la faible valeur de la tension interfaciale qui fait tendre le système vers l'énergie minimum ([18]) ; c'est l'existence d'une membrane de petite mobilité qui, par son inertie, s'oppose à la destruction de l'émulsion et joue le rôle le plus important. Ainsi, d'une part, l'alcool amylique et l'eau qui ont une tension interfaciale de 4 dynes/cm. donnent une émulsion instable ; d'autre part, le mercure et l'eau albumineuse qui ont une tension interfaciale de 400 dynes/cm. donnent une émulsion des plus stables.

De plus, la différence de densité entre l'eau et les corps gras n'est pas considérable, et la loi de Stokes nous montre que ce facteur ne tend pas à rompre l'émulsion.

Finesse de l'émulsion. — La stabilité de nos émulsions étant assurée par la silice, nous pouvons également augmenter leur finesse par l'addition de corps tensio-actifs. Au cours de l'hydrolyse, précisément, nous sommes amenés à introduire par scission partielle des triglycérides, des diglycérides et monoglycérides qui, avec l'eau, ont des tensions interfaciales voisines de zéro ([19]).

Avant d'introduire le mélange dans l'autoclave, l'eau et l'huile d'arachides à poids égaux, en présence de 3 % de SiO_2 sont passées dans un homogénéisateur émulsionneur ; il est constitué par une cuve réceptrice suivie d'un corps de pompe qui envoie le mélange à travers un obturateur cannelé où il est finement émulsionné. Des mesures microscopiques nous ont permis de déterminer le diamètre moyen des sphérules d'huile. Nos déterminations ayant porté sur un grand nombre de sphérules, les diamètres étaient compris entre 1 μ et 3 μ.

(16). J. DUCLAUX, *Suspensions, Emulsions*, Hermann et C^ie^ (1934), 32.
(17). R. DUBRISAY, *Phénomènes colloïdaux*, A. Colin (1936), 39.
(18). J. DUCLAUX, *Suspensions, Emulsions*, Hermann et C^ie^ (1934), 30.
(19). R.-O. FEUGE, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* (1947), **24**, 49-53.

Un calcul simple nous montre, dans nos conditions opératoires, pour une émulsion fraîchement préparée, que la surface de contact est 30.000 fois plus grande.

En autoclave, l'agitation thermique a tendance à faire varier ce rapport ; nous maintenons l'intimité de ce contact par agitation mécanique.

Comme nous l'avons déjà signalé, les mono et les diglycérides ([20]), formés au cours de l'hydrolyse, favorisent l'obtention d'une émulsion très fine. Ainsi, avec l'huile d'arachides, après deux heures de chauffage, après refroidissement et repos, le diamètre moyen des sphérules est toujours voisin de 2 μ, bien que certains atteignent 8 μ. A la fin de l'hydrolyse, lorsque la teneur en mono et diglycérides est faible, la finesse de l'émulsion varie également et la rupture de l'émulsion a tendance à se produire après chauffage et repos.

Avec une telle émulsion où la silice hydratée enrobe chaque gouttelette d'huile, les molécules des glycérides ainsi que celles des acides gras subissent, à l'interface, une orientation sensiblement conforme aux théories de Langmuir ([21]).

Orientation des glycérides en contact avec l'eau. — Le premier, H. Devaux ([22]) remarqua l'étalement des acides gras sur l'eau, en couches monomoléculaires.

Si nous prenons des glycérides, ou des acides gras à longues chaînes avec des groupes hydrophiles (— COO —) et des groupes hydrophobes (— CH_3), ils se répandent à la surface de l'eau, c'est-à-dire s'orientent à l'interface en se mettant perpendiculaires à cette surface et parallèles entre eux ([23]), ([24]). Les groupements (— COO —) viennent se solubiliser dans l'eau pendant que la chaîne carbonée s'en éloigne.

A la surface de l'eau, à 20°, la section droite d'une molécule d'acide stéarique est de 21×10^{-16} cm^2. La surface occupée

(20). M. Kellner, *Chem. Ztg.* (1909), **33**, 453, 661, 993.
(21). I. Langmuir, *Journ. Am. Chem. Soc.* (1917), **39**, 184.
(22). H. Devaux, *Soc. Franc. Phys.* (1914), **3**, 55.
(23). R. Harkins, *Journ. Am. Chem. Soc.* (1917), **38**, 355.
(24). N.-K. Adam, *Proc. Roy. Soc. London* (1921), **99**, 336, 351.

par les glycérides correspondants est sensiblement un multiple de celle de l'acide correspondant.

Tristéarine	66×10^{-16} cm^2
Monostéarine	27×10^{-16} cm^2
Distéarine	49×10^{-16} cm^2

Les acides non saturés ont une section droite supérieure à celle des acides gras saturés ayant même nombre d'atomes de carbone.

Dans ce chapitre, nous avons indiqué diverses préparations de gelées de silice dans des conditions économiques avantageuses.

Après avoir rappelé plusieurs applications industrielles de la silice comme agent dispersant, nous avons étudié plus en détail les émulsions obtenues avec les corps gras et l'eau ainsi que l'orientation des glycérides à l'interface matière grasse/silice hydratée.

CHAPITRE II

HYDROLYSE DE DIFFÉRENTS CORPS GRAS ET D'UN GLYCÉRIDE DE SYNTHÈSE

Au cours de nos recherches, nous avons opéré sur différentes huiles et graisses industrielles susceptibles d'alimenter les deux grands débouchés des divers procédés d'hydrolyse, d'une part la stéarinerie avec le suif et, d'autre part, la savonnerie avec l'huile de coprah et l'huile de palme. Nous avons également travaillé sur l'huile d'arachides et sur un triglycéride de synthèse : la tristéarine, pour préciser certains points du mécanisme de la réaction.

Les essais ont été conduits dans une bombe en acier inoxydable de 300 cm^3 ; le chauffage était assuré électriquement. Au cours de la réaction, nous assurions une agitation mécanique. Nous avons également opéré dans un autoclave d'une capacité de 2,2 litres, à chauffage à gaz, muni d'un turbo-agitateur.

Tout d'abord, nous avons étudié en détail l'hydrolyse d'une huile d'arachides ; nous avons adopté le même plan pour l'étude de la scission des autres matières grasses. Pour suivre la marche de la réaction, en ce qui concerne la libération des acides gras, nous avons pris le « degré d'hydrolyse » qui est le rapport entre l'indice d'acide et l'indice de saponification de « l'acide gras technique », variable au cours de l'hydrolyse ; dans le cas de l'huile d'arachides, cet « acide gras technique » est presque exclusivement composé, au début, de triglycérides.

Au cours de l'hydrolyse, l'indice de saponification varie avec la libération progressive de la glycérine et la formation de mono et diglycérides. La glycérine combinée, par exemple, à l'acide

laurique dans le triester $(C_{12}H_{23}O_2)_3C_3H_5$, représente 6,42 % du poids de l'ester, et après hydrolyse totale, la glycérine libérée et éliminée par solubilisation dans l'eau représente 14,42 % du poids de l'ester initial ; pour la tristéarine $(C_{18}H_{35}O_2)_3C_3H_5$, en poids, les pourcentages respectifs de glycérine combinée avant et libérée après hydrolyse sont 4,60 % et 10,33 %.

I. — HYDROLYSE DE L'HUILE D'ARACHIDE

En ce qui concerne l'huile d'arachide (I. A = 0,2, I. S = 186), la glycérine combinée représente en poids 4,5 %. Après saponification totale, libération et extraction des acides gras, nous voyons que le poids moléculaire moyen de ces acides gras est de 288 contre 301,5 pour l'huile initiale.

Nous avons d'ailleurs suivi graphiquement les variations du poids « d'acide gras technique » obtenu à partir de 100 grammes d'huile d'arachides, en fonction du degré d'hydrolyse au cours de l'hydrolyse à 180° en présence de 3 % SiO_2 et 100 % d'eau.

Degré d'hydrolyse	*Poids des « acides gras techniques »*
—	—
0,1	100
12,1	100,42
28,2	100,59
67	98,33
86,4	96,61
93,7	96,3
100	95,5

Ces résultats sont représentés *fig.* 1.

Cette variation du poids des acides gras techniques en fonction du degré d'hydrolyse, s'explique par la formation sur laquelle nous reviendrons ultérieurement, de mono et de diglycérides au cours de la réaction.

L'étude de ces variations nous renseigne donc sur les variations des poids d' « acide gras technique » obtenu à partir de 100 kilos d'huile d'arachides, au cours de la scission à 180° en présence de 3 % SiO_2 et de 100 % d'eau, après l'élimination progressive de la glycérine.

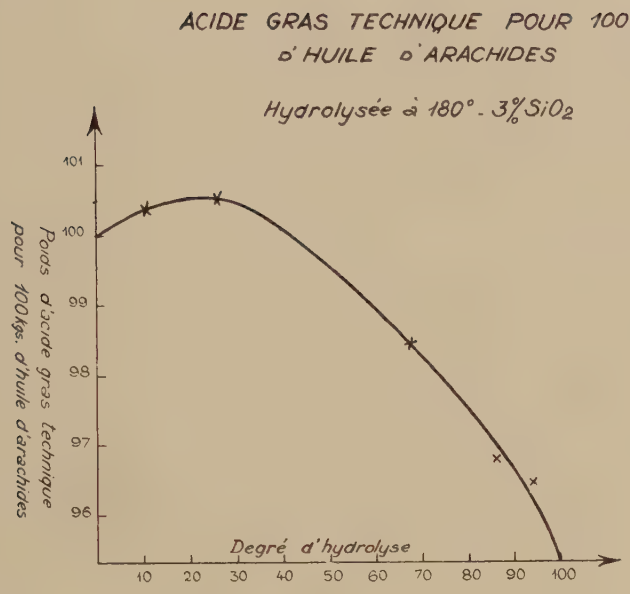

ACIDE GRAS TECHNIQUE POUR 100 kgs.
D'HUILE D'ARACHIDES
Hydrolysée à 180° - 3% SiO2
Poids d'acide gras technique pour 100 kgs. d'huile d'arachides
101
100
99
98
97
96
Degré d'hydrolyse
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

FIG. 1.

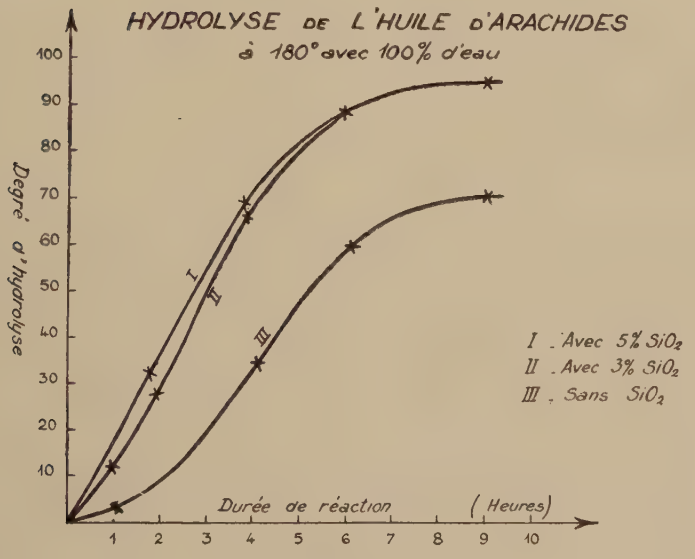

HYDROLYSE DE L'HUILE D'ARACHIDES
à 180° avec 100% d'eau
Degré d'hydrolyse
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
I
II
III
Durée de réaction (Heures)
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
I . Avec 5% SiO2
II . Avec 3% SiO2
III . Sans SiO2

FIG. 2.

A. — Influence de la silice.

Les essais ont été effectués avec l'huile d'arachides (I. A = 0,2, I. S = 186) à 180°, comme nous l'avons déjà signalé après passage à l'émulsionneuse de 100 grammes d'huile d'arachides, 100 grammes d'eau et 3 grammes de SiO_2.

Parallèlement, nous avons obtenu les mêmes résultats avec 2 kilos de produits dans un autoclave muni d'un turbo-agitateur en travaillant dans les mêmes conditions expérimentales.

Tout d'abord, nous avons opéré avec l'eau seule, puis avec 3 % de silice, toujours dans les mêmes conditions opératoires.

Les résultats sont représentés par les *courbes II* et *III, fig.* 2.

Temps	Sans SiO_2			Avec SiO_2		
	I.A.	*I.S.*	*Degré hydrolyse*	*I.A.*	*I.S.*	*Degré hydrolyse*
1 h.	9,1	185,7	4,9	22,4	185,2	12,1
2 h.	—	—	—	52,1	184,8	28,2
4 h.	64,7	185	35	126,7	189,1	67,1
6 h.	108,6	187	58,1	166,5	192,6	86,4
9 h.	133,2	189,8	70,3	180,9	193,5	93,6

Ayant ainsi mis en évidence l'action catalytique de la SiO_2 à 180°, employée à raison de 3 %, nous avons déterminé son influence au cours de nouvelles expériences, en faisant varier sa concentration.

Influence de la quantité de catalyseur. — Toujours avec autant d'eau que d'huile d'arachides, si nous ajoutons 0,5 % de SiO_2, nous obtenons une émulsion d'huile dans l'eau relativement stable à température ordinaire, mais dans ces conditions, les dissociations obtenues par chauffage à l'autoclave sont médiocres.

Avec 5 % de SiO_2, on obtient, toujours à 180°, les résultats suivants (*courbe I, fig.* 2) :

Temps	*I.A.*	*I.S.*	%
2 h.	59,2	185,4	31,9
4 h.	67,5	189,2	67,5
6 h.	167	192,6	86,7
9 h.	180,8	193,4	93,6

Nous voyons que la vitesse d'hydrolyse s'est accrue pendant les premières heures. Lorsque nous avons atteint un certain degré d'hydrolyse, les résultats obtenus diffèrent peu de ceux obtenus avec 3 % de catalyseur, pour des temps de chauffage identiques. Vers la fin de la réaction, les courbes coïncident sensiblement.

Pour avoir une augmentation de vitesse d'hydrolyse avec SiO_2, il faut en utiliser une quantité suffisante pour assurer la stabilité de l'émulsion ; ces conditions paraissent remplies lorsque nous employons 3 % de SiO_2.

B. — Influence de la température.

Avec 3 % de SiO_2 et autant d'huile d'arachides que d'eau, les résultats suivants ont été obtenus (représentation graphique, *fig.* 3, *courbes I, II, III*) :

Température	*Temps*	*I.A.*	*I.S.*	*Degré d'hydrolyse*
180°	1 h.	22,4	185,2	12,1
»	2	52,1	186,8	28,2
»	4	126,7	189,1	67
»	6	166,5	192,6	86,4
»	8	175,8	193	91
»	10	180,9	193,4	93,8
198°	1	40,9	185	22,1
»	2	80	188,2	42,5
»	4	166,4	192,5	86,5
»	5	177	193	91,7
»	6	181,5	193,4	93,8
225°	1 h.	85,2	188,7	45,2
»	2	164,2	192,8	85,2
»	3	178,1	193	92,3
»	4	181,6	193,5	93,9

La courbe représentative de l'hydrolyse de l'huile d'arachides en fonction du temps présente nettement un point d'inflexion ; la vitesse d'abord assez faible croît vite, passe par un maximum et décroît normalement. On peut supposer que cette anomalie

résulte d'une autocatalyse due à l'apparition des acides gras libres et à celle des monoglycérides et des diglycérides.

Une courbe analogue à la nôtre a été également observée dans les hydrolyses de corps gras, même celles où le catalyseur est une base forte utilisée à faible concentration. Elle s'explique très bien en faisant intervenir l'action des mono et des diglycérides qui apparaissent dès le début de la réaction. Ces composés, les monoglycérides en particulier, sont de puissants agents tensio-actifs qui permettent d'accroître la surface de contact ; nos mesures microscopiques nous ont d'ailleurs déjà permis de mettre en évidence cette propriété.

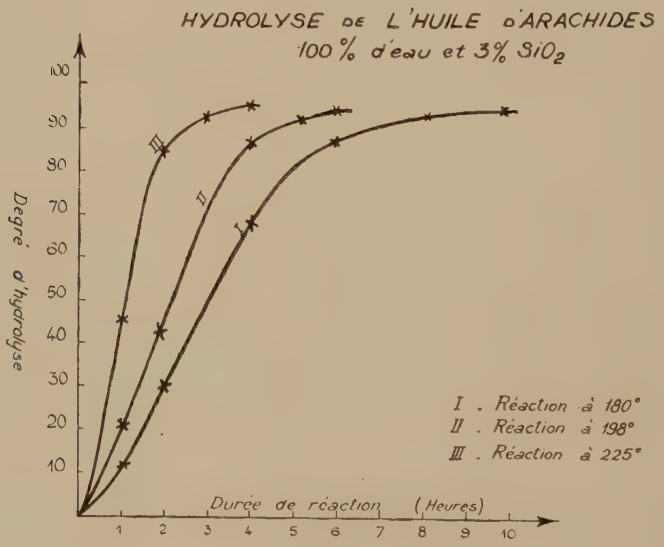


FIG. 3.

Dans une première phase que nous pouvons appeler phase d'induction, le système évolue vers une finesse de division maximum, d'où augmentation de chances de chocs ioniques. Au bout de deux heures, la proportion de mono et de diglycérides qui a atteint, comme nous le verrons ultérieurement, un maximum, la vitesse cesse de croître, reste sensiblement constante jusqu'à ce que le degré d'hydrolyse atteigne 65-70 %, décroît ensuite et s'annule avant scission totale.

Si nous changeons les conditions expérimentales, c'est-à-dire si nous opérons respectivement sous 15 et 26 atmosphères au lieu de 10 atmosphères à 180°, nous avons une dissociation de l'eau réactionnelle plus considérable, une agitation thermique plus grande, ainsi qu'une sensible augmentation de solubilités réciproques des deux phases. Les durées d'hydrolyse sont plus courtes.

Toutefois, à 198°, si nous avons une courbe nettement plus relevée qu'à 180°, le début n'est pas très incliné et nous pouvons diviser également cette courbe en trois parties.

A 225°, nous avons une courbe beaucoup plus relevée que dans les deux cas précédents, au début en particulier. Dans ces conditions, avec 3 % de SiO_2 et 100 % d'eau, nous hydrolysons 94 % d'huile d'arachides en moins de quatre heures à 225°, en cinq heures à 198°, et en près de neuf heures à 180°.

C. — Influence de l'état initial.

Si nous opérons expérimentalement de la même manière, sur la même huile d'arachides acide (I. A. = 15), nous obtenons à 180° :

Temps	*I.A.*	*I.S.*	*Degré d'hydrolyse*
1 h.	41,3	187	22,1
2 h.	77,7	188,7	41,2
4 h.	150,6	192,6	78,2
6 h.	174,7	193,1	90,4
9 h.	181,8	193,5	94,0

Comme nous pouvons le noter, l'acidité initiale a une influence certaine sur la marche de la réaction, en particulier au début, où le démarrage est plus rapide que dans le cas de l'huile neutre.

Toutefois, la réaction n'est pas complète. Pour une dissociation voisine de 94 %, la courbe représentative devient parallèle à l'axe des temps.

D. — Valeurs de l'indice d'hydroxyle au cours de l'hydrolyse.

Longtemps les chercheurs (1), (2), (3), (4) ont essayé de déterminer la marche et le mécanisme exact des réactions de scission des graisses, l'hydrolyse pouvant se produire :

1° D'une manière directe suivant l'équation :

$$(R—COO)_3\ C_3H_5 + 3\ H_2O \longrightarrow 3\ R — COOH + C_3H_5\ (OH)_3$$

2° Par étapes, avec formation intermédiaire de mono et de diglycérides suivant les équations :

$$(R—COO)_3\ C_3H_5 + H_2O \longrightarrow R—COOH + \underset{\text{Monoglycéride}}{(R—COO)_2\ C_3H_5OH}$$

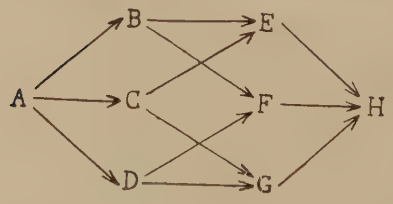
$$(R—COO)_2\ C_3H_5OH + H_2O \longrightarrow R—COOH + \underset{\text{Diglycéride}}{R—COO—C_3H_5\ (OH)_2}$$

$$(R—COO) — C_3H_5\ (OH)_2 + H_2O \longrightarrow R—COOH + C_3H_5\ (OH)_3$$

La plupart des auteurs ont observé des scissions graduelles avec formation intermédiaire de glycérides inférieures. Seule la saponification par un alcali paraît être directe. Notons toutefois que la saponification et l'hydrolyse sont deux réactions différentes ; dans la première, le principal facteur qui intervient est la quantité de base mise en jeu, l'eau n'intervenant que pour une part négligeable, dans la seconde le rôle de l'eau est primordial.

La *courbe I, fig.* 1, nous a montré que les variations de l'indice de saponification en fonction du temps n'offraient pas de relation simple, à cause de la formation de composés intermédiaires.

Si la réaction se fait par étapes, elle répond au schéma suivant :



A, Triglycéride ;

B, C, D, Diglycérides ;

E, F, G, Monoglycérides ;

H, Acides gras.

(1). J.-M. Treub, *J. Chim. Phys.* (1918), **16**, 163.
(2). J. Kellner, *Chem. Ztg.* (1909), **33**, 453, 661, 993.
(3). A. Geitel, *J. Prakt Chem.*, 1897, **55**, 421.
(4). G. Paquot et H. Richet, *C.R.* (1948), **226**, 925.

Suivant les proportions des divers constituants, le système aura, nous le concevons facilement, des propriétés physiques et des caractéristiques différentes.

Les déterminations d'indice d'hydroxyle (5) ont été faites par la méthode à l'acétine :

2 grammes de matière grasse sont mis à chauffer au bain-marie pendant une heure, en présence de 5 cm³ d'anhydride acétique mis en solution dans de la pyridine séchée (25/100). Après refroidissement, l'addition de 1 cm³ d'eau est suivie d'un chauffage de dix minutes. Après addition de 5 cm³ d'alcool à 95°, titrer avec KOH N/2. Simultanément, faire dans les mêmes conditions un essai à blanc.

Au cours de l'hydrolyse de l'huile d'arachides (eau 100 %, SiO_2 3 %), les valeurs suivantes ont été déterminées :

Durée de chauffage	*Température*		
	180°	198°	225°
0	2	2	2
1 h.	17	25	21
2 h.	33	20	12
3 h.	—	—	8
4 h.	25	12	7
6 h.	12	7	
8 h.	9		
9 h.	7		

Ces résultats à 180° sont représentés par la *courbe I, fig.* 4.

Les indices d'hydroxyle sont élevés au début de la réaction, à 180°. Le degré d'hydrolyse étant relativement faible à ce moment, notons que le nombre de fonctions alcool libérées et restant sous forme glycéridiques est sensiblement le même que celui des fonctions acides. En fin de réaction, au contraire, il diminue et est faible comparé au nombre total des fonctions acides libres.

(5). *Méth. Unif. Int.*, 1938, 12 *a*.

La diminution des indices d'hydroxyle en fonction du degré d'hydrolyse s'observe également au cours des scissions à 198° et à 225°. Toutefois, malgré l'élévation de température et l'augmentation de vitesse de dissociation, ces indices ont toujours des valeurs élevées.

Ces indices d'hydroxyle rendent compte du nombre, à un coefficient près, des fonctions alcool des mono et des diglycérides qui restent dans la phase grasse.

Dans tous les cas, notons qu'en fin de réaction, lorsque la limite pratique de l'hydrolyse est atteinte, ces indices d'hydroxyle ne sont pas négligeables, compte tenu des quantités de glycérides qui restent à scinder.

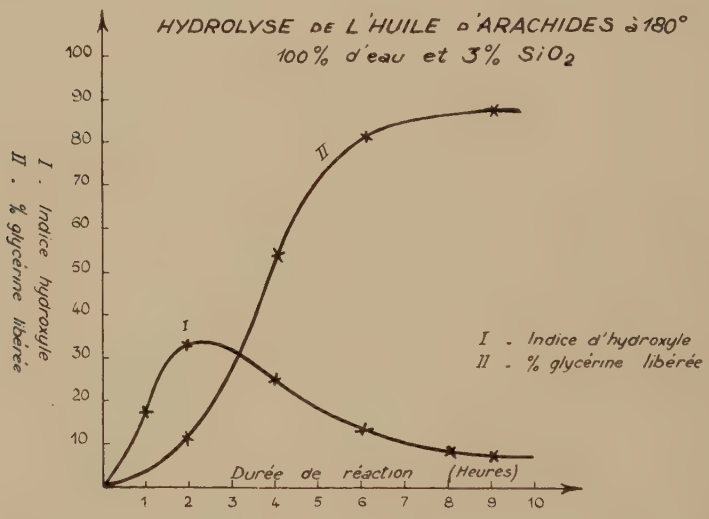


FIG. 4.

Toutefois, les glycérides restant à hydrolyser dans la phase grasse, comme nous le montre le simple calcul et comme nous le verrons ultérieurement, ne renferment pas exclusivement des monoglycérides. Le glycérol présent en solution favorise l'estérification et limite l'hydrolyse en fin de réaction.

E. — Vitesse de libération des fonctions alcools primaires et secondaires.

L'indice d'hydroxyle ne nous permettant que de chiffrer globalement la quantité de fonctions alcool libres dans la phase grasse, nous avons essayé de déterminer la nature des fonctions alcool de la glycérine libérées les premières.

Nous avons utilisé pour doser ces différentes fonctions, le chlorure de trityle ([6]). Dans un ballon Zeisel en pyrex, dissoudre 2 grammes de chlorure de trityle dans 20 cm³ de toluène pur. Après un chauffage préliminaire d'une demi-heure, avec barbotage modéré de CO_2 séché sur SO_4H_2, ajouter 0,4 g. de matière grasse privée d'eau et chauffer à douce ébullition une heure et demie. Le ClH formé entraîné par CO_2 est reçu dans une fiole contenant 20 cm³ de NO_3Ag N/5 alcoolique. Le NO_3Ag est titré en retour par le sulfocyanure en présence d'alun de fer. Cette méthode ne donne que des résultats approchés ; dans ces conditions, nous dosons 90 à 95 % des alcools primaires et 7 à 9 % des alcools secondaires.

Afin de pouvoir comparer ces dosages avec les indices d'hydroxyle, nous avons exprimé les résultats en nombre de milligrammes de potasse qui auraient été nécessaires à la neutralisation de HCl libéré au cours de l'action du chlorure de trityle sur 1 gramme de matière grasse.

$$\text{Nombre Sabetay} = \frac{11{,}22 \times n}{p}$$

11,52 : nombre de mg. de KOH renfermés dans 1 cm³ de KOH N/5 ;
n : nombre de cm³ de NO_3Ag N/5 précipités sous forme de ClAg ;
p : poids de matière grasse exprimé en grammes.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Durée d'hydrolyse à 180°	*I. Hydrox.*	*Nbre Sabetay*	*Rapport* Nbre font. alcool primaire / Nbre fonct. alcool secondaire
1 h.....	17	12	# 3
2 h.....	33	22	# 2

(6). Sabetay, « Dosage des alcools primaires », *C.R.* (1936), **203**, 1164.

Ces quelques résultats nous montrent que dans l'hydrolyse des glycérides envisagés, ce sont les fonctions alcool primaire du glycérol qui sont libérées les premières pour donner initialement des $\alpha\ \beta$ diglycérides ; la libération des acides gras fixés sur les fonctions alcool secondaire n'est que postérieure.

F. — Libération de la glycérine.

Pour l'huile d'arachides à 180° avec 100 % d'eau et 3 % de SiO_2, nous avons suivi les variations du rapport de la quantité de glycérine libérée à la quantité de glycérine libérable en fonction du temps. Les dosages ont été effectués par la méthode au bichromate, sur les eaux glycérineuses filtrées deux fois (7). Sur 20 grammes de solution diluée à 250 cm^3, nous prélevons 25 cm^3 que nous mettons à réagir avec 3,7272 g. de bichromate de potasse en présence de 50 cm^3 de SO_4H_2 1/1 au bain-marie pendant deux heures. Après refroidissement à la température ambiante, nous ajoutons une quantité connue de sulfate de fer ammoniacal ; l'excès est titré par une solution de bichromate standard en employant le ferrocyanure de potassium comme indicateur.

Durée de réaction	*% glycérine*
1 h.	2,9
2 h.	10,2
4 h.	53,6
6 h.	80,1
9 h.	88,4

La *courbe II, fig.* 4, donne la représentation graphique de ces résultats.

Nous voyons que la libération de la glycérine n'est pas directement fonction du degré d'hydrolyse de l'huile d'arachides.

Au début, en particulier, la quantité de glycérine libérée est très faible, la majeure partie des fonctions alcools libérées res-

(7). *A.O.C.S.* (1946), Ea-5-38.

tant dans la phase grasse, sous forme de mono et de diglycérides. Ce fait est le résultat de la scission par étapes des triglycérides et de la diversité des glycérides composant l'huile d'arachides.

La glycérine libérée favorise l'estérification qui limite l'hydrolyse. Cette limite, comme nous le verrons par la suite, dépend de la quantité d'eau mise en réaction.

G. — Etude du mécanisme de la réaction.

Après avoir hydrolysé des esters insolubles dans l'eau, nous avons poursuivi nos scissions sur un triglycéride, qui nous permet, dans nos conditions expérimentales, d'opérer en milieu homogène : la triacétine.

C'est à 180°, en tube scellé, que nous avons opéré (triacétine pure : 771,9 = I. S. Quantité de glycérine liée, 18,1 % ; glycérine libérable, 42,2 % du poids de triester initial).

Temps	Triacétine + 300 % + 3 % SiO_2			Triacétine + 300 % eau		
	I.A.	*I.S.*	*Taux d'hydrolyse*	*I.A.*	*I.S.*	*Taux d'hydrolyse*
1 h.	63,8	198,1	32,2	54,5	198,3	28
2 h.	132,9	198,1	67	131,1	198,3	66,1
3 h.	161,7	198,1	81,6	161,4	198,3	81,4
6 h.	182,3	198,1	92	182,5	198,3	92

Durée de la réaction	Triacétine + 100 % eau + 3 % SiO_2		
	I.A.	*I.S.*	*Taux d'hydrolyse*
1 h.	62,3	385	16,2
2 h.	161	385	41,8
3 h.	257,9	385	67
6 h.	323	385	83,9

Nous avons ajouté à la triacétine 3 % de SiO_2 avec, d'une part, 300 % d'eau et, d'autre part, 100 % d'eau ; le chauffage s'effectuait à 180°. Nous opérions en tube scellé.

Nous avons déterminé le « taux d'hydrolyse » qui est le rapport entre l'indice d'acide et l'indice de saponification qui ne varie pas au cours de la réaction, en raison de la solubilité des divers constituants dans l'eau. Nous avons étudié les variations de ce « taux d'hydrolyse » en fonction du temps.

Les résultats sont représentés graphiquement (*courbes I, II, fig.* 5).

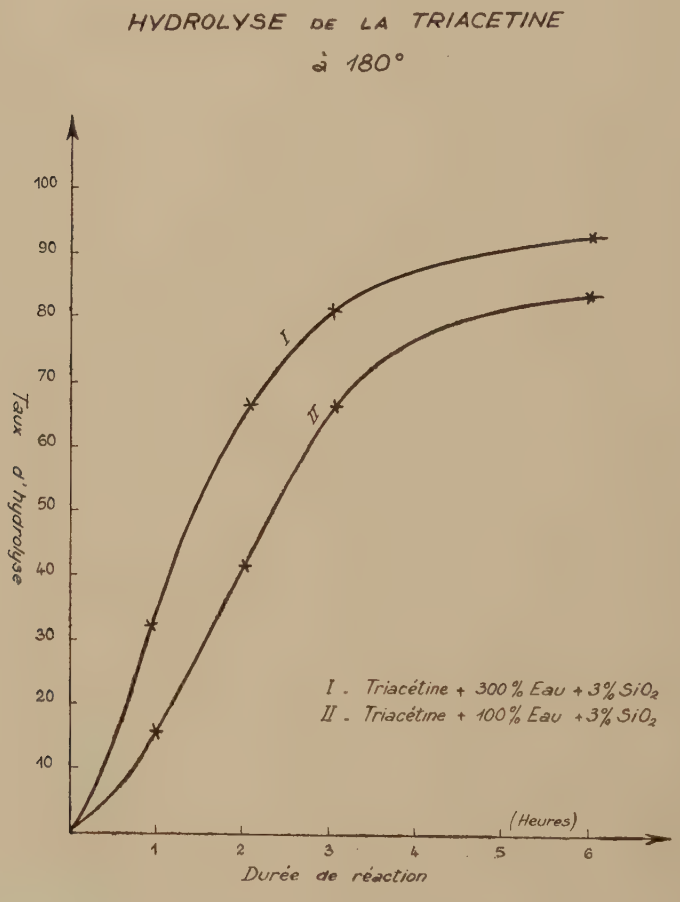


FIG. 5.

Nous voyons que l'influence de la silice avec la triacétine est relativement faible. Son action est surtout nette au début, moment où l'acidité du milieu est encore assez faible.

Nous pouvons diviser la courbe représentative en trois tronçons :

1° La première partie peu inclinée au début ;

2° La seconde partie beaucoup plus tendue avec un point d'inflexion ;

3° La troisième partie, peu inclinée vers la fin de la réaction, qui tend à devenir parallèle à l'axe des temps.

Au point de vue cinétique, les courbes présentent encore un point d'inflexion qui indique les modifications du milieu réactionnel.

Remarquons également qu'en milieu homogène avec la triacétine, la proportion d'eau utilisée a une grosse influence sur la vitesse d'hydrolyse.

Au point de vue statique, nous voyons que la limite d'hydrolyse est loin d'être atteinte. Bien que l'eau soit en gros excès au cours de la scission, la glycérine libérée qui, théoriquement, peut représenter 42,2 % du poids de triacétine initiale, tend à provoquer la réaction d'estérification. Nous étudierons ce phénomène plus en détail dans un chapitre suivant.

Au cours de l'hydrolyse de la triacétine, l'action de la silice en milieu homogène est donc assez faible. Nous voyons par conséquent qu'en milieu hétérogène, au cours de l'hydrolyse des corps gras aux pressions moyennes, l'action catalytique de la silice hydratée provient essentiellement de son action à la surface de séparation corps gras/eau.

Vitesse de réaction. — Berthelot pour la saponification de l'acétate d'éthyle, Geitel pour la saponification des corps gras en milieu alcoolique, opérant en milieu homogène, obtinrent des courbes régulières qui répondent sensiblement aux équations d'un ordre bien défini. Pour notre part, nous avons un système composé de plusieurs phases, aussi les lois régissant ces réactions ne sont pas aussi simples qu'en milieu homogène. Si dans les deux cas, les conditions étaient les mêmes, opérant avec des

quantités d'eau nettement supérieures aux quantités stœchiométriques, nous devrions obtenir des résultats liés entre eux par les équations du premier ordre :

$$k = \frac{1}{t} \cdot \mathrm{L} \frac{3a}{3a - Z}$$

t : temps ;
k : constante de vitesse ;
a : nombre de molécules de triesters ;
Z : nombre de molécules d'acides gras libérés.

Nicloux (8), avec de l'huile de coton à 15° en présence de graine de ricin, sans agitation, trouve une équation sensiblement de cette forme. Toutefois, Kellner (9), avec les mêmes matières, n'obtint pas du tout les mêmes résultats, après avoir brassé les deux constituants au cours de la réaction. Le premier, il essaya de trouver des relations simples liant les concentrations des produits libérés au cours des hydrolyses ; Treub (10) le suivit dans cette voie, et remarqua également des débuts de scission lents. Il chercha des relations de la forme :

$$f(S, Z) = O$$

S et Z sont respectivement les concentrations de la glycérine et des acides gras libérés.

En fait, les relations ne sont pas très simples, puisque nous avons, au cours de la réaction, apparition de constituants nouveaux, les mono et les diglycérides, qui modifient les propriétés physiques du mélange (tension superficielle en particulier).

Notons également que la présence d'esters mixtes et la différence de réactivité des esters obtenus à partir d'alcools primaires ou secondaires augmentent la complexité du mécanisme de la réaction.

(8). M. Nicloux, *Saponification des corps gras*, thèse, Paris (1906), p. 527.
(9). M. Kellner, *Chem. Ztg.* (1909), **33**, 453-661-993.
(10). J.-P. Treub, *J. Chim. Phys.* (1918), **16**, 163.

Nous essayerons d'élucider ce mécanisme avec le cas plus simple de la tristéarine.

Dans tous les procédés d'hydrolyse, les débuts sont toujours lents, aussi bien avec le procédé TWITCHELL [11] que dans le procédé à l'autoclave en présence de très peu de NaOH (0,5 %) [12]. Tout autre est le problème, si nous employons d'assez fortes concentrations de bases ; en effet, 3 % de CaO saponifient très rapidement 30 % de matières grasses.

Dans notre cas, cette anomalie s'explique par l'apparition de mono et diglycérides dont les propriétés tensio-actives sont très connues ; dans le cas de l'huile d'arachides, nous avons vu que la tension interfaciale avec l'eau était voisine de zéro si nous n'avions que 6 % de monoglycérides. Les diglycérides sont également des abaisseurs de tension énergiques. Avec une tension interfaciale voisine de zéro, nous pouvons théoriquement obtenir une dispersion infinie.

De plus, la loi de Gibbs

$$\Gamma = -\frac{N}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dN}$$

N : concentration moléculaire ;
γ : tension superficielle ;
Γ : excès de concentration sur la solution par unité de surface.

nous apprend que les corps ayant la tension superficielle la plus faible se concentrent en surface.

Au cours de la réaction qui se fait par étapes, nous avons donc modification de la nature des constituants. C'est ce qui explique le point d'inflexion de la courbe représentative du degré d'hydrolyse de l'huile d'arachides (*fig.* 3) en fonction du temps : après un début de réaction relativement lent, les glycérides inférieurs ont une concentration suffisante qui favorise une plus grande dispersion du corps gras et augmente la vitesse de scission. Cette vitesse est sensiblement constante jusqu'au moment où la glycé-

(11). J.-P. TREUB, *J. Chim. Phys.* (1918), **16**, 140-142-159.
(12). J. LASCARAY, *Fette u. Seifen* (1939), **46**, 628-632.

rine libérée peut favoriser la réaction d'estérification et gêner l'hydrolyse. En effet, avec 100 % d'eau à 180°, avec l'huile d'arachides, nous n'atteignons pas le rendement théorique ; l'équilibre, s'établit après une dissociation de 94 %. Si nous voulons une scission totale, il faut, comme nous le verrons dans un chapitre suivant, soit une dilution infinie, soit rompre cet équilibre par un ou deux soutirages.

II. — HYDROLYSE DU SUIF.

A. — Influence de la température.

Nous avons opéré sur un suif (I.S = 196 ; I.A = 18) dans les mêmes conditions que précédemment avec l'huile d'arachides, c'est-à-dire avec autant d'eau que de suif en poids à 180°, 198°, et 225°, en présence de 3 % de SiO_2.

Au cours des diverses hydrolyses, les résultats suivants ont été obtenus :

Température	*Temps*	*I.A.*	*I.S.*	*Degré d'hydrolyse*
180°	1 h.	57,3	195,5	29,3
»	2	91,5	198,1	46,2
»	4	162,3	201,2	80,7
»	6	185	202,2	91,5
»	7	189,7	202,9	93,6
»	8	191,4	203,7	94,1
198°	1 h.	72,6	196,2	37
»	2	118,4	199	59,5
»	4	184,8	202,2	91,4
»	5	191,6	203,8	94,2
225°	1 h.	129,7	199,2	65,2
»	2	184,9	202,9	91,2
»	3	191,7	203,8	94,2

Ces résultats ont été représentés graphiquement sur la *fig.* 6.

La courbe ainsi tracée à 180° est plus tendue que dans le cas de l'hydrolyse de l'huile d'arachides neutre en particulier ; la période d'induction est fortement diminuée.

Initialement, nous opérions sur un suif d'indice d'hydroxyle 7 et d'indice d'acide 18 ; ces deux facteurs favorisent, comme nous l'avons déjà signalé, la réaction à son début.

Pour terminer, la courbe devient presque parallèle à l'axe des temps, sans toutefois atteindre le rendement théorique ; l'estérification dont nous étudierons les variations en fonction de la quantité d'eau mise en réaction, dans un chapitre suivant, limite également l'hydrolyse dans le cas du suif.

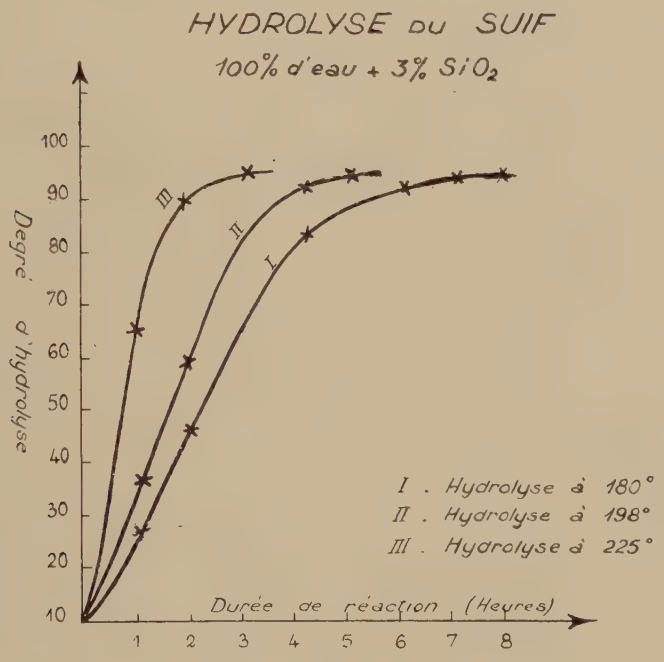


FIG. 6.

A 198° et à 225°, nous avons des courbes de même allure générale, mais plus tendues ; les durées de réaction sont nettement inférieures, en particulier au début.

Cette élévation de température nous permet d'hydrolyser 94 % de suif en moins de cinq heures à 198°, en près de trois heures à 225°. A 180°, il nous faut sept heures. Sans SiO_2, à 180° en sept heures nous hydrolysons 71,2 % (I.A. = 142,6. I.S. = 200,2).

B. — Influence de la non saturation des glycérides sur la vitesse d'hydrolyse des glycérides.

Le fait que le suif s'hydrolyse plus rapidement que l'huile d'arachides peut s'interprêter en admettant que les glycérides saturés sont scindés plus facilement que les glycérides d'acides non saturés.

Nous avons vérifié ce fait en étudiant au cours de l'hydrolyse du suif ($t = 180°$, eau 100 %, SiO_2 3 %) la composition du mélange des acides libérés.

Les acides gras étaient séparés de la matière grasse neutre [13] par la formation de savons de sodium qui restaient en solution dans l'alcool pendant que le suif non hydrolysé était extrait à l'éther de pétrole par plusieurs siphonages.

A partir des sels de sodium, nous obtenions par double décomposition les sels de plomb. Suivant la méthode Twitchell [14], nous séparions les acides saturés des acides non saturés par la différence de solubilité de leurs sels de plomb dans l'alcool.

Pour un suif composé initialement de 40,7 % d'acides non saturés et 59,3 % d'acides saturés, les résultats obtenus sont les suivants :

Degré d'hydrolyse %	*Acides gras non saturés* %	*Acides gras saturés* %	*Rapport :* Ac. saturés / Ac. non saturés
0	40,7	59,3	1,4
9,1	29,5	70,5	2,4
29,3	27	73	2,7
46,2	27,5	72,5	2,7
80,7	34,5	65,5	1,9
94,1	38	62	1,6

Comme nous le voyons, le rapport entre les acides gras saturés et les acides non saturés libérés commence à augmenter au début de l'hydrolyse, puis décroît et tend vers le rapport initial.

(13). *A.O.C.S.* (1946), G-3-39.
(14). *A.O.C.S.* (1946), CD-6-38.

C. — Valeurs de l'indice d'hydroxyle au cours de l'hydrolyse.

Nous avons déterminé, les indices d'hydroxyle suivants au cours des différentes hydrolyses.

Durée de réaction	*Température*		
	180°	*198°*	*225°*
—	—	—	—
0	7	7	7
1 h.	22	19	15
2	24	17	11
3	—	—	6
4	16	12	
6	13	8	
8	8		

Ces variations sont représentées par la *courbe I, fig.* 7.

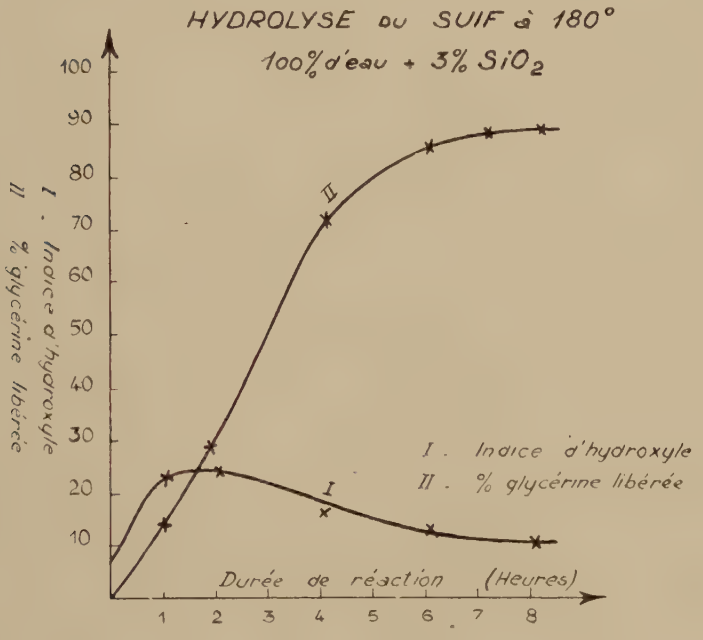


Fig. 7.

L'hydrolyse progressant, nous avons diminution de la valeur des indices d'hydroxyle. Toutefois lorsque nous approchons de la limite pratique de l'hydrolyse, l'estérification favorise la formation des mono et des diglycérides et leur donne une concentration élevée ; à 180°, nous avons encore en fin d'hydrolyse I.H. = 8.

A 198° et à 225°, nous avons des valeurs d'indice d'hydroxyle légèrement inférieures aux précédentes pour de mêmes degrés d'hydrolyse.

D. — Libération de la glycérine.

Nous avons étudié également les variations du rapport entre la glycérine libérée et la glycérine libérable en fonction du temps au cours de l'hydrolyse à 180° avec autant de suif que d'eau et 3 % SiO_2 :

Durée de chauffage	*% glycérine*
1 h.	12,9
2	29,9
4	70,9
6	84,0
7	88,5
8	89,6

(Représentation graphique, *courbe II, fig.* 7.)

Nous voyons qu'avec ce suif de bœuf, comme d'ailleurs avec l'huile d'arachides déjà étudiée, la cinétique de la libération de la glycérine diffère sensiblement de celle des acides gras.

En fin de réaction, nous avons encore dans la phase grasse un mélange de divers esters du glycérol.

III. — HYDROLYSE DE L'HUILE DE COPRAH.

A. — Influence de la température.

Nous avons opéré sur une huile de coprah (I.S. = 253, I.A. = 17), avec autant d'eau en poids que d'huile de coprah à 180°-198°-225°, comme précédemment, en présence de 3 % de SiO_2.

Les résultats suivants ont été obtenus :

Température	Durée de réaction	I.A.	I.S.	Degré d'hydrolyse
180°	1 h.	83,9	252,8	33,2
»	2	123,3	256,4	48,1
»	4	215	262,2	82
»	6	242,5	264,2	91,8
»	7	246,6	265,2	93
198°	1 h.	107,3	255	42,1
»	2	166,3	259,5	64,2
»	4	243,1	264	92,1
»	5	247,2	265,2	93,2
225°	1 h.	167,8	259,4	64,7
»	3	241,8	264,2	91,5
»	3	247,4	265,4	93,2

Ces résultats sont représentés par la *fig.* 8, *courbes I, II, III...*

Dans le cas présent, nous avons une huile de coprah dont l'indice de saponification est de 253 contre un chiffre voisin de 200 pour les matières grasses précédemment étudiées. Certains des triglycérides sur lesquels nous opérons ont des masses moléculaires relativement basses ; les acides gras correspondants ont des solubilités plus fortes que les acides gras en C_{18}, à 60°, en particulier dans l'eau [15] :

l'acide caproïque ..... $C_6H_{12}O_2$: 1,171 %
l'acide caprylique ..... $C_8H_{16}O_2$: 0,113 %
l'acide laurique 0,0087 % contre 0,00050 % pour l'acide stéarique.

La solubilité de l'eau dans ces acides gras à courte chaîne est également plus élevée que dans ceux à hauts poids moléculaires.

Le début de la réaction est plus rapide que dans les cas précédents ; les esters de ces acides gras à bas poids moléculaires sont plus facilement hydrolysables que les esters d'acides à plus

(15). A.-W. Ralston, C.-W. Hoerr, *J. Org. Chem.* (1942), **7**, 546-555.

hauts poids moléculaires. De même, comme nous l'avons signalé, une plus grande solubilité réciproque des deux phases du système favorise une augmentation de la vitesse d'hydrolyse.

Notons également que la limite pratique de scission de l'huile de coprah avec 100 % d'eau est sensiblement inférieure aux résultats précédents. Ainsi, nous scindons 93 % en moins de sept heures à 180°, en moins de cinq heures à 198° et en moins de trois heures à 225°. Sans SiO_2, nous hydrolysons en sept heures à 180°, 72,7 % (I.A. = 190,5. I.S. = 261,7).

B. — Valeurs des indices d'hydroxyle au cours de l'hydrolyse.

Les indices d'hydroxyle suivants ont été obtenus au cours de l'hydrolyse à 180°, les déterminations étant faites par la méthode à l'acétine.

Durée de réaction	*Température* 180°	198°	225°
—	—	—	—
0	9	9	9
1 h.	31	25	18
2	28	18	14
3	—	13	10
4	21	11	
6	14		
7	12		

(Représentation graphique, *courbe I, fig.* 9.)

Les valeurs trouvées avec l'huile de coprah, nettement plus élevées qu'avec les autres corps gras, sont explicables par un indice de saponification plus élevé, mais également par la diversité des esters mixtes.

La réaction, qui se fait par étapes, n'est pas complète et à la limite pratique d'hydrolyse, nous avons encore une concentration assez forte de mono et de diesters.

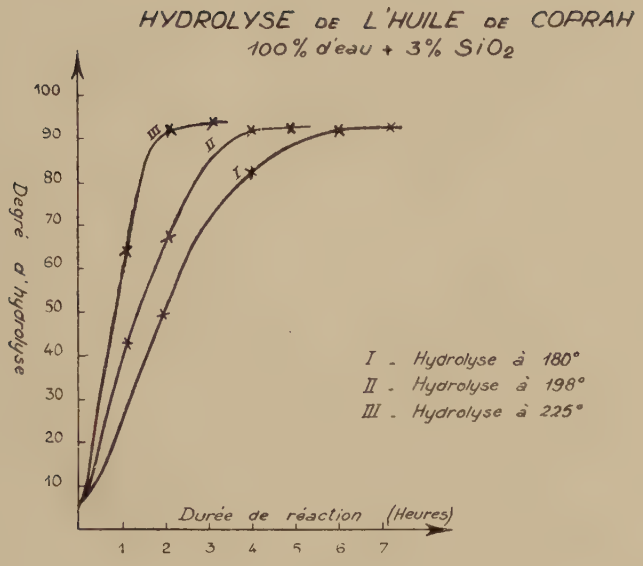

HYDROLYSE DE L'HUILE DE COPRAH
100% d'eau + 3% SiO_2
Degré d'hydrolyse
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
III
II
I
I . Hydrolyse à 180°
II . Hydrolyse à 198°
III . Hydrolyse à 225°
Durée de réaction (Heures)
1 2 3 4 5 6 7

FIG. 8.

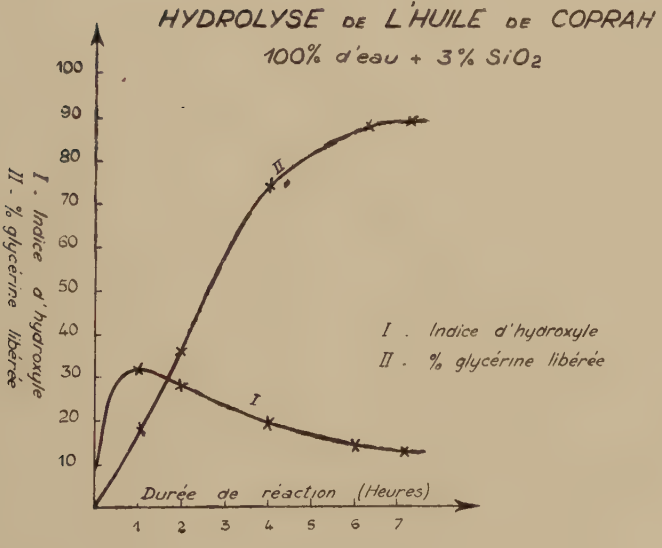

HYDROLYSE DE L'HUILE DE COPRAH
100% d'eau + 3% SiO_2
I . Indice d'hydroxyle
II . % glycérine libérée
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
II
I
I . Indice d'hydroxyle
II . % glycérine libérée
Durée de réaction (Heures)
1 2 3 4 5 6 7

FIG. 9.

C. — Libération de la glycérine.

Nous avons étudié les variations du rapport de la quantité de glycérine libérable, en fonction du temps à 180°.

Durée de réaction	*% glycérine libérée*
1 h.	18,2
2	35,0
4	72,9
6	85,1
7	88,1

(Représentation graphique, *courbe II, fig.* 9.)

Dans le cas de l'huile de coprah, nous voyons que la libération de la glycérine n'est pas totale avec 100 % d'eau et que la quantité de glycérine qui reste à libérer, est supérieure à celle observée dans les cas précédents.

IV. — HYDROLYSE DE L'HUILE DE PALME.

A. — Influence de la température.

Nous avons opéré sur une huile de palme (I.S. = 196, I.A. = 61), avec 100 % d'eau et 3 % SiO_2, à 180°-190°-225°, dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats suivants ont été obtenus :

Température	*Durée de réaction*	*I.A.*	*I.S.*	*Degré d'hydrolyse*
180°	1 h.	105,9	199,1	52,2
»	2	144,8	201,1	72,0
»	4	180	202,1	89,1
»	6	191,9	203,0	94,5
»	7	192,5	203,1	94,8
198°	1 h.	124,6	200,1	62,3
»	2	163	201	81,1
»	3	186,7	202,7	92,1
»	4	193	203,2	95,0
225°	1 h.	167,7	201,5	83,2
»	2	189	202,8	93,2
»	3	193,2	203,2	95,1

Ces résultats nous montrent que dans les mêmes conditions expérimentales, l'huile de palme est hydrolysée plus rapidement que les corps gras étudiés précédemment. Nous avons opéré, il est vrai, sur une huile de palme fortement acide, ayant initialement un indice d'hydroxyle élevé (I. Hyd. = 17).

Au début, à 180°, la vitesse d'hydrolyse est grande puis décroît et s'annule, encore avant scission totale.

Avec l'huile de palme également, l'élévation de température et de pression permet de réduire la durée de chauffage de six heures à 180°, à quatre heures à 198° et à près de deux heures à 225°, pour hydrolyser 94,5 %.

Les conditions initiales, nous permettent avec cette huile de palme d'avoir un début de réaction plus facile que dans le cas de l'huile d'arachides en particulier.

B. — Variations de l'indice d'hydroxyle au cours de la réaction.

Les déterminations d'indice d'hydroxyle nous ont donné les résultats suivants au cours des diverses scissions :

Durée de réaction	*Température*		
	180°	*198°*	*225°*
—	—	—	—
0	17	17	17
1 h.	21	18	12
2	23	11	9
3	—	9	6
4	12	6	
6	7		

Avec l'huile de palme nous notons également des valeurs d'indice d'hydroxyle assez fortes qui diminuent lorsque nous approchons de la fin de la réaction. C'est encore à 180° que nous avons les valeurs les plus fortes, lorsque la vitesse d'hydrolyse est la plus faible.

C. — Libération de la glycérine.

Nous avons étudié la variation du rapport entre la glycérine libérée et la glycérine libérable en fonction du temps à 180°.

Durée de réaction	*% glycérine libérée*
1 h.	26,3
2	49,5
4	78,3
6	88,3
7	88,9

Ces résultats nous permettent de voir une nouvelle fois la libération graduelle de la glycérine après transformation préalable des triglycérides en mono et diglycérides.

V. — HYDROLYSE DE LA TRISTÉARINE.

Nous avons également étudié l'hydrolyse d'un triglycéride de synthèse : la tristéarine.

Nous l'avons obtenue ([16]) par chauffage à 145° de glycérine et d'acide stéarique très pur en excès, en présence de 1 % d'acide p. toluène sulfonique. L'eau formée au cours de la réaction qui dure cinq heures, est continuellement entraînée par un courant de N_2 sec. Après purification et plusieurs cristallisations, nous obtenons de la tristéarine (F = 71°, I.S. = 189). Opérant sur 50 g. de tristéarine, 50 g. d'eau et 1,5 g. de SiO_2, nous obtenons après chauffage à 180° :

Durée de réaction	*I.A.*	*I.S.*	*Degré d'hydrolyse*
1 h.	26,5	187,8	14,1
2 h.	58,6	188	31,2
4 h.	134,4	191,7	70,1
6 h.	170,6	193,9	88
9 h.	183	195,3	93,7

(16). R. Wheeler, R.-W. Riemenschneider, E. Sando, *J. Biol. Chem.* (1940), **132**, 687.

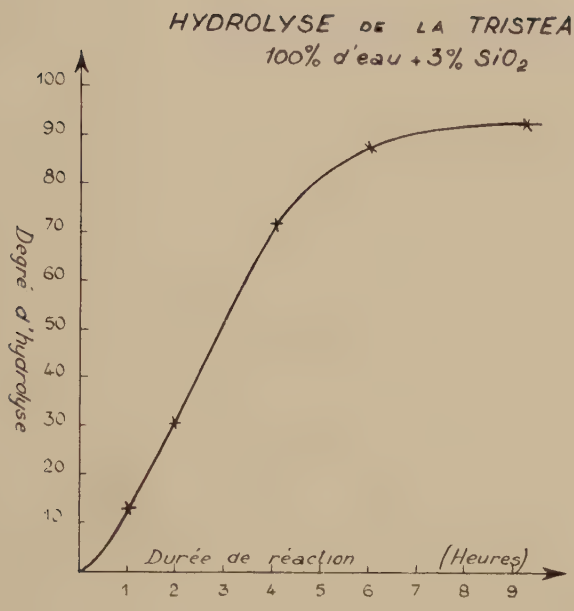

HYDROLYSE DE LA TRISTEARINE
100% d'eau + 3% SiO_2
Degré d'hydrolyse
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Durée de réaction (Heures)
1 2 3 4 5 6 7 8 9

FIG. 10.

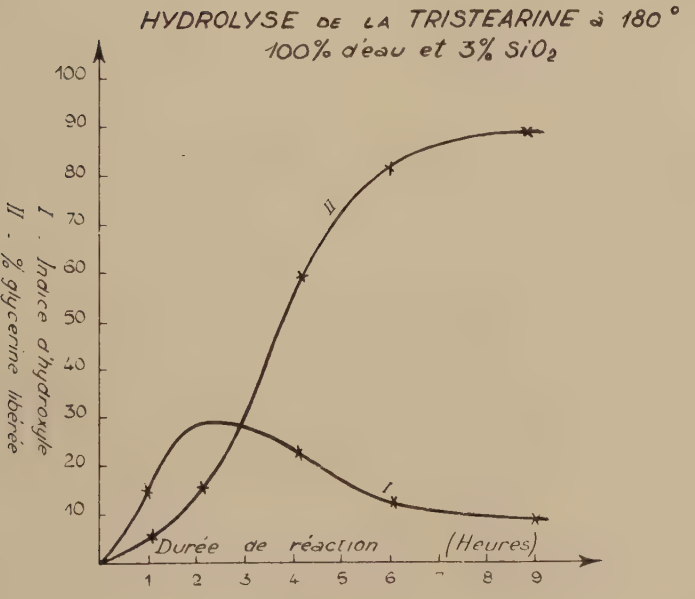

HYDROLYSE DE LA TRISTEARINE à 180°
100% d'eau et 3% SiO_2
I - Indice d'hydroxyle
II - % glycerine libérée
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
II
I
Durée de réaction (Heures)
1 2 3 4 5 6 8 9

FIG. 11.

Avec la tristéarine, nous notons également une courbe (*fig.* 10) avec un point d'inflexion, conséquence de la variation des proportions des divers constituants au cours de l'hydrolyse.

Dans ce cas également, la courbe devient parallèle à l'axe des temps avant la dissociation totale théorique ; la glycérine libérée tend à limiter la réaction d'hydrolyse.

Opérant sur un glycéride pur, nous allons essayer de déterminer la marche exacte de la réaction par l'étude des variations de concentration des mono et diglycérides, du triglycéride et de l'acide stéarique, en fonction du temps.

Variations de l'indice d'hydroxyle. — La réaction :

$$(C_{17}H_{35}\text{-}COO)_3\ C_3H_5 + {}_3H_2O \rightleftharpoons {}_3C_{17}H_{35}\text{-}COOH + C_3H_8O_3$$

comme dans les hydrolyses précédentes peut se faire directement ou par étapes. Des déterminations d'indice d'hydroxyle nous ont montré qu'également la scission de la tristéarine se fait par étapes.

A 180° avec 100 % d'eau et 3 % SiO_2, nous avons obtenu les indices d'hydroxyle suivants :

Durée de réaction	*Indices d'hydroxyle*
1 h.	15
2	30
4	23
6	12
9	9

Ces résultats ont été représentés graphiquement (*courbe I, fig.* 11).

Dans l'hydrolyse des autres matières grasses, nous avions signalé la présence, au cours de la réaction, de glycérides inférieurs que nous avions dosés globalement sans déterminer les pourcentages respectifs des différents constituants.

Opérant sur un produit pur et non sur des mélanges comme nous en trouvons dans les corps gras naturels, nous pouvions essayer de déterminer par le calcul, les proportions des divers

constituants par un système de quatre équations à quatre inconnues :

$$xA + yB + zC + tD = \text{I.S} \qquad (1)$$

$$2xA + \frac{yB}{2} = \text{I. Hydrox.} \qquad (2)$$

$$x + y + z + t = 1 \qquad (3)$$

$$tD = \text{I.A} \qquad (4)$$

où x, y, z, t, sont les poids respectifs de mono, de di, de tristéarine et d'acide stéarique contenus dans un gramme de matière grasse. A, B, C, D sont les indices de saponification de ces divers constituants.

Dans l'équation (2), nous avons traduit le fait qu'une monostéarine a un indice de saponification égal à la moitié de son indice d'hydroxyle et qu'une distéarine a un indice de saponification double de son indice d'hydroxyle.

Toutefois la résolution des équations ci-dessus nous montre que le coefficient des inconnues est nul. Nous avons une impossibilité, conséquence de la structure des divers constituants de la phase grasse ; nous avons en effet :

P.M. tristéarine + P.M. monostéarine — 2 (P.M. distérarine) = 0

Pour déterminer les pourcentages respectifs des différents composés au cours de la réaction, nous avons dosé toutes les fonctions alcools par la méthode à l'acétine et l'α monostéarine par l'acide périodique ([17]), 2,5 g. de glycérides dissous dans 15 cm³ du mélange acide acétique/chloroforme (2/1) sont mis à réagir avec 25 cm³ d'une solution de 5 g. d'acide périodique dans 200 cm³ d'eau et 800 cm³ d'acide acétique glacial. Dans ces conditions, en évitant toute oxydation secondaire ([18]), nous laissons reposer dix minutes après une forte agitation initiale. L'addition de IK est suivie du dosage de l'iode libérée par une solution de $S_2O_3Na_2$

(17). E. Handschumaker et L. Linteris, *J. Am. Oil Chem. Soc.* (1947), **24**, 143-146

(18). W.-D. Pohl, W.-C. Mehlenbacker, Cook, *Oil Soap* (1945), **22**, 115-119.

N/10. Parallèlement, dans les mêmes conditions, nous effectuons un essai à blanc.

La β-monostéarine s'isomérisant en α-monostéarine à nos températures opératoires, les deux déterminations précédentes permettent par différence de calculer le pourcentage de distéarines ($\alpha\alpha'$ et $\alpha\beta$).

Au cours de ces différentes déterminations, nous avons exprimé les concentrations de divers constituants en pour cent, en poids :

	Monostéarine	*Distéarine*	*Tristéarine*	*Acide stéarique*
	—	—	—	—
1 h.	2,5	7,7	76,4	13,4
2	7,1	8,9	55	29,9
4	4,4	10	17,7	68,2
6	2,2	5,5	5,3	86,5
9	1,9	3,3	1,9	92,9

Nous en avons tracé les courbes représentatives. (*Courbes I, II, III, IV, fig.* 12).

Ces résultats nous montrent que la scission se fait par étapes, avec formation, au cours de la réaction, de distéarine et de monostéarine avant obtention de la glycérine et de l'acide stéarique.

Dans la première phase de l'hydrolyse, nous avons surtout passage aux diglycérides ; la concentration de la monostéarine, nulle au début de la réaction, croît, passe par un maximum, puis décroît.

La distéarine, premier stade de la scission de la tristéarine, a toujours une concentration assez forte. Quant à la tristéarine, sa concentration décroît régulièrement du début à la fin de la réaction, où elle ne représente plus qu'un faible pourcentage du triglycéride initial. En fin de réaction, lorsque la glycérine libérée favorise l'estérification, nous avons dans la phase des quantités appréciables de mono, di et tristéarine.

En résumé, par l'étude de l'hydrolyse de la tristéarine, nous voyons que la réaction se fait par étapes avec formation de mono et de distéarines. Nous avons pu suivre les variations de concentration des différents constituants en fonction du temps et préciser

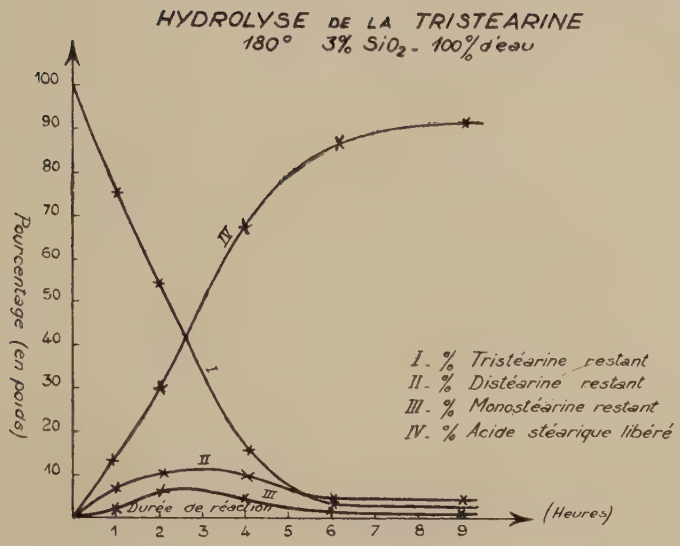

HYDROLYSE DE LA TRISTEARINE
180° 3% SiO_2 - 100% d'eau
Pourcentage (en poids)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
I
II
III
IV
I - % Tristéarine restant
II - % Distéarine restant
III - % Monostéarine restant
IV - % Acide stéarique libéré
Durée de réaction (Heures)
1 2 3 4 5 6 7 8 9

FIG. 12.

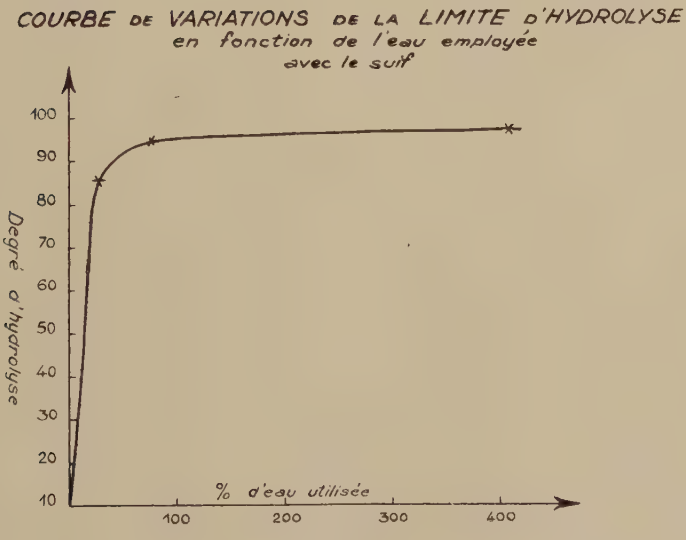

COURBE DE VARIATIONS DE LA LIMITE D'HYDROLYSE
en fonction de l'eau employée
avec le suif
Degré d'hydrolyse
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
% d'eau utilisée
100 200 300 400

FIG. 13.

les compositions des mélanges, en particulier à la limite pratique de la réaction, au moment où la tristéarine a presque entièrement disparu.

Libération de la glycérine. — Nous avons également suivi la libération de la glycérine en fonction du temps, à 180°.

Les résultats suivants ont été obtenus :

Durée de réaction	*% glycérine libérée*
1 h.	6,1 %
2	15,3
4	58
6	81,3
9	89

La *courbe II, fig.* 11, nous indique comme dans les cas précédents, une libération progressive de la glycérine, qui n'est pas fonction du degré d'hydrolyse ; la scission se fait par étapes.

VI. — AMÉLIORATION DU PROCÉDÉ D'HYDROLYSE.

Nous avons essayé d'améliorer le procédé d'hydrolyse en présence de SiO_2 de deux manières :

1° Par voie physique ;
2° Par voie chimique.

1° *Par voie physique.*

L'abaissement de la tension interfaciale ayant, comme nous l'avons signalé, une influence sur la finesse de l'émulsion, nous avons fait appel à une substance insoluble dans l'eau et ne donnant aucune combinaison avec les corps en présence, pour augmenter la vitesse de réaction. Nous avons choisi le toluène. (Tension superficielle : 27 dynes/cm à 25°).

Si, au début de l'hydrolyse de l'huile d'arachides, nous avons des rendements légèrement supérieurs à ceux obtenus avec la silice, dès que la scission progresse, les résultats sont sensiblement identiques. L'action du toluène est donc négligeable ; rap-

pelons en effet que la tension interfaciale entre l'eau et une huile d'arachides renfermant 6 % de monoglycérides, est voisine de 0 dyne/cm.

2° *Par voie chimique.*

Nous avons expérimenté avec :

A) *Electrolytes forts.* — Si nous employons un électrolyte fort, PO_4H_3, à raison de 1 %, cet acide fait floculer notre catalyseur et rompt l'émulsion. Nous n'avons pu obtenir par cette voie les résultats escomptés.

B) *Bases.* — Nous avons également ajouté de petites quantités d'oxyde de zinc. Pour avoir une répartition homogène du zinc, nous avons préparé le SiO_3Zn, par action de ZnO à chaud sur une pseudo solution de SiO_2.

La quantité de SiO_2 employée était 3 % et celle de ZnO 0,5 %. Dans ces conditions, la quantité de SiO_2 combinée sous forme de SiO_3Zn n'étant en poids que de 0,53 %, nous avions la certitude d'avoir tout ZnO combiné. Au cours de cette hydrolyse, les rendements ont été améliorés : la scission était de 92,2 % contre 88, 3 % avec la silice seule, l'hydrolyse du suif ayant été menée à 180° dans les mêmes conditions expérimentales.

Bien qu'après réaction, nous retrouvions dans le catalyseur une partie du SiO_3Zn initial, le zinc était réparti entre SiO_2 et les acides gras. Ces derniers ne sont donc utilisables qu'après acidification finale, opération que nous voulons éviter dans ce procédé d'hydrolyse.

Signalons également qu'employé dans les mêmes conditions, SiO_3Ca donne des sels de calcium avec les acides gras.

Nous n'avons pas considéré cette modification comme une amélioration pratique du procédé puisqu'il faut faire appel à une acidification finale que nous voulons avant tout éviter.

Avec les bentonites, nous avons obtenu des résultats comparables à ceux de l'hydrolyse en présence de SiO_2. Toutefois, au

point de vue pratique, nous avons éprouvé des difficultés au début pour émulsionner, au moment de la réhydratation des bentonites, et en fin de réaction pour la séparation des divers constituants.

L'amélioration du procédé, la meilleure, a été réalisée en assurant au cours de la réaction, une agitation mécanique énergique, avec un turbo-agitateur.

Dans ce chapitre, nous avons étudié tout d'abord l'hydrolyse de plusieurs corps gras industriels : une huile d'arachides, un suif, une huile de coprah et une huile de palme. Nous avons étudié les variations de leur degré d'hydrolyse en fonction du temps à 180°-198°-225° ; 94 % de suif sont en particulier hydrolysés à 180° en près de sept heures. Nous avons également essayé de déterminer le mécanisme de la réaction. Nous avons mis en évidence la marche par étapes de la scission des triglycérides, la réactivité différente des fonctions esters d'une même triglycéride; nous avons également vu que la vitesse de libération des acides saturés était supérieure à celle des acides non saturés. Etudiant la scission d'un triglycéride de synthèse, la tristéarine, nous avons précisé certains points relatifs à la marche de la réaction.

Nous appuyant sur l'étude de l'hydrolyse de la triacétine, nous avons également essayé de déterminer l'influence catalytique de la silice hydratée dans la scission des corps gras.

Pour terminer, nous avons tenté d'améliorer ce procédé d'hydrolyse.

CHAPITRE III

STATIQUE DE LA RÉACTION

La réaction que nous étudions est reversible :

$$\begin{array}{l} R-COO-CH_2 \\ | \\ R-COO-CH \\ | \\ R-COO-CH_2 \end{array} + 3\,H_2O \rightleftarrows 3\,R-COOH + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Si nous faisons réagir divers acides et divers alcools en proportions stechiométriques, nous observons au bout d'un certain temps un équilibre entre la réaction d'estérification et celle d'hydrolyse. MENSCHUTKIN (1) observa :

$$C_2H_5OH + CH_3-COOH \rightleftarrows CH_3-COO-C_2H_5 + H_2O$$
(limite 66,57 %)

$$C_3H_8O_3 + 3\,CH_3-COOH \rightleftarrows C_9H_{14}O_6 + 3\,H_2O \text{ (limite 46 \%)}$$

1 mol. d'érhytritol + 4 mol. acide acétique (limite 40 %)

Dans le cas de l'hydrolyse des corps gras et de la tristéarine en particulier :

$$\text{(I)}\quad (C_{17}H_{35}-COO)_3\,C_3H_5 + 3\,H_2O \rightleftarrows 3\,C_{17}H_{35}-COOH + C_3H_8O_3$$

Au point de vue statique, la loi d'action de masse s'applique à ces systèmes et, d'après (I), nous écrirons :

$$\text{(II)}\quad K = \frac{[G]\ .\ [A]^3}{[H]\ .\ [E]^3}$$

G : représentant la glycérine.
A : acides gras.
H : l'huile.
E : l'eau.

(1). M. MENSCHUTKIN, *Am. Chem. Phys.* (1881), **23**, 14-85.

K n'est pas fonction du catalyseur ni du procédé d'hydrolyse, mais est seulement fonction de la température et de la composition du glycéride.

Des considérations thermodynamiques nous apprennent :

$$\log. K = \frac{q}{4.573\ T} + C$$

C : constante.
T : température absolue.
$-q$: dégagement de chaleur de la réaction endothermique.

Or, la chaleur de formation des esters de la glycérine à hauts poids moléculaires (2) ne s'élève qu'à quelques centaines de calories par molécule/g.

Pour le déplacement de l'équilibre dans l'hydrolyse des corps gras, ni la température, ni la pression, puisque nous n'avons pas de variation du nombre de molécules au cours de la scission, n'auront pas grande influence ; toute autre est l'influence de ces deux facteurs sur la vitesse avec laquelle nous atteindrons cet équilibre.

A. — Influence de la quantité d'eau.

Poursuivant notre étude, nous avons opéré sur diverses matières grasses, avec de gros excès d'eau. Rappelons que pour la tristéarine, la quantité d'eau théoriquement nécessaire à l'hydrolyse est de 6,05 %.

Avec le suif (I. A = 18, I. S = 196), les résultats suivants ont été obtenus après quatre heures de chauffage à 280° :

	I.A.	*I.S.*	*Degré d'hydrolyse*
20 % d'eau + 1 % SiO_2	154,6	199,8	77,4 %
30 % d'eau + 1,5 % SiO_2	174,7	201,5	86,7 %
100 % d'eau + 3 % SiO_2	193,4	203,8	94,9 %
400 % d'eau + 7 % SiO_2	198,5	204,2	97,2 %

(2). H.-P. Kaufmann et M.-C. Keller, *Fette u. seif.* (1937), **44**, 42-47.

Nous avons tracé la courbe représentative *fig.* 13.

Lorsque nous employons autant d'eau que de suif, l'excès d'eau est grand, seize fois la quantité théorique.

Si nous considérons la formule (II), nous voyons que pour obtenir la disparition complète de l'ester, il faudrait des quantités d'eau considérables.

La limite pratique de l'hydrolyse d'une matière grasse donnée varie donc en fonction de la quantité d'eau mise en réaction ; au point de vue pratique, nous voyons qu'il n'y a pas intérêt à employer une forte proportion d'eau, car au delà de 100 %, le gain est très faible et la dilution des eaux glycérineuses devient telle que la récupération du glycérol ne présente plus d'intérêt .

Hydrolysées avec 100 % d'eau, dans les mêmes conditions que précédemment, à 280°, les matières grasses déjà étudiées nous ont donné comme limite pratique de scission :

	I.A.	*I.S.*	*Degré d'hydrolyse*
Huile d'arachides	182,3	193,5	94,3
Huile de coprah	248,3	265,5	93,5
Huile de palme	194,4	203,5	95,5

B. — Equilibre entre les différents constituants.

Au cours des diverses hydrolyses, nous avons mis en évidence la marche par étapes de la réaction, c'est-à-dire la scission progressive des triglycérides avant l'hydrolyse totale.

Avec le suif (I. A. = 18, I. S = 196), hydrolysé avec la silice en présence de pourcentages d'eau variés, à 280°, aux limites pratiques de la réaction, nous avons déterminé les indices d'hydroxyle suivants :

Suif (eau 30 % + 1 % SiO_2)..... 26
Suif (— 100 % + 3 % —)..... 7
Suif (— 400 % + 7 % —)..... 4

Ces résultats nous montrent qu'avec la diminution de la quantité d'eau réactionnelle, nous avons abaissement de la limite d'hydrolyse et augmentation de l'indice d'hydroxyle, c'est-à-dire augmentation des quantités de mono et diglycérides ; la réaction d'estérification dépend en effet de la concentration des eaux glycérineuses.

C. — Hydrolyse en deux temps avec soutirage des eaux glycérineuses.

Dans la pratique, au lieu d'accroître la proportion d'eau, il est préférable d'opérer en deux ou plusieurs temps. Après un premier chauffage avec relativement peu d'eau, l'eau glycérineuse est soutirée, remplacée par une quantité d'eau équivalente et le chauffage est repris. C'est ce que nous avons fait dans les essais suivants.

Après un premier chauffage de cinq heures à 180°, d'un mélange émulsionné de 200 grammes de suif (I. A = 16, I. S = 196), de 60 grammes d'eau et 3 grammes de SiO_2, nous opérons un soutirage, c'est-à-dire, nous enlevons après refroidissement l'eau réactionnelle décantée renfermant de la silice et nous la remplaçons par une quantité d'eau équivalente et 3 grammes de SiO_2. Nous chauffons une seconde fois pendant deux heures à 180°, nous laissons refroidir et filtrons à 60° pour éliminer totalement la silice. Nous séparons ensuite la phase grasse des eaux glycérineuses sur la concentration et le comportement desquelles nous reviendrons dans le chapitre suivant. Dans ces conditions, après un chauffage total de sept heures, nous avions hydrolysé 96,1 % du suif précédemment étudié (I. A = 196, I. S. = 204,1). Des essais opérés sur 2 kilos de produits, dans un autoclave à chauffage à gaz muni d'un turbo-agitateur nous ont donné les mêmes résultats.

Traitée dans les mêmes conditions opératoires, nous hydrolysions 96,6 % de l'huile de palme précédemment étudiée (I. A = 196,6, I. S = 203,5) en sept heures. Une huile d'arachides (I. A = 15, I. S = 188) était également traitée et en sept heures

dans les mêmes conditions, nous en hydrolysions 95,9 % (I. A. = 185,8, I. S. = 193,8).

Opérant à très haute température (280°) sur le suif dans les mêmes conditions, après le premier chauffage de cinq heures, la limite pratique est atteinte, et nous hydrolysons 86,8 %. Après soutirage et nouveau chauffage, 98 % sont scindés (I. A = 200,3, I. S = 204,3, I. H = 4).

Le rendement théorique était donc presque atteint. La concentration des eaux glycérineuses est faible, aussi la réaction d'estérification ne se produit pratiquement plus.

Cette étude nous a permis d'étudier les variations du degré d'hydrolyse de différents corps gras en fonction des quantités d'eau employées. Nous n'avons pas pu obtenir une hydrolyse totale, cette valeur théorique ne pouvant être atteinte qu'avec des quantités d'eau considérables.

Avec 100 % d'eau, nous n'hydrolysons que 95,5 % d'huile de palme, et 93,6 % d'huile de coprah.

Toutefois, si nous opérons un soutirage, avec 60 % d'eau au total, après sept heures de chauffage à 180°, nous hydrolysons 96,6 % d'huile de palme, 96 % de suif.

De même, nous avons remarqué que les indices d'hydroxyle prenaient des valeurs de plus en plus faibles, lorsque le degré d'hydrolyse limite, fonction des quantités d'eau utilisées, augmentait.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES PRODUITS OBTENUS APRÈS HYDROLYSE

Partis de corps gras à caractères bien définis et d'eau renfermant le catalyseur, nous obtenons, après chauffage et réaction, les constituants suivants :

a) la phase grasse composée d'acides gras et de glycérides sur lesquels le chauffage prolongé a une influence plus ou moins marquée suivant leur nature et les conditions expérimentales ;

b) la phase aqueuse renfermant la glycérine libérée ;

c) le catalyseur dont nous étudierons le comportement et la réutilisation éventuelle.

I. — Phase grasse.

Certaines caractéristiques des différentes matières grasses subissent, au cours de l'hydrolyse, des variations normales qui proviennent du départ de la glycérine dans la phase aqueuse. Nous avons d'ailleurs déjà étudié les variations de l'indice de saponification en fonction du degré d'hydrolyse de l'huile d'arachides.

En ce qui concerne l'indice d'iode des huiles, les variations sont anormales. Après chauffage, la phase grasse subit en effet une coloration qui est le gros souci des industriels ; aussi, dans tous les procédés d'hydrolyse, nous enregistrons de nombreux efforts déployés par les utilisateurs pour diminuer ce noircissement.

Le procédé par fermentation à la lipase qui donne des acides gras très blancs (1) ne répond malheureusement pas aux besoins industriels, vu la lenteur opératoire.

Dans le procédé TWITCHELL, il est recommandé d'opérer à l'abri de l'air (2), mais on n'obtient pas toujours entière satisfaction. C'est le procédé sulfurique qui donne les produits bruts les plus mauvais.

En autoclave, la coloration des acides gras constitue également la grosse préoccupation des industriels. Le fer de l'alliage utilisé, susceptible d'être attaqué par les acides gras ou le catalyseur, joue un rôle important sur ce noircissement.

1° *Influence de l'oxygène.*

En autoclave, une des principales causes du noircissement vient de la présence d'oxygène qui, au cours du chauffage, se fixe essentiellement sur les acides gras non saturés pour donner au premier stade de l'autoxydation, des peroxydes.

2° *Influence du métal.*

Au cours de nos recherches, nous avons opéré dans des autoclaves en acier ordinaire et en acier inoxydable. Or, la différence de coloration est très nette. Dans l'autoclave en acier ordinaire, les corps gras après chauffage, blanchâtres, dès le défournement, deviennent rapidement franchement noirs. Ce noircissement est d'autant plus prononcé que l'insaturation est forte ; l'huile d'arachides est beaucoup plus foncée que l'huile de palme et l'huile de coprah traitées dans les mêmes conditions expérimentales. Au cours de la réaction, nous avons également formation de sels de fer venant de l'attaque de l'acier ordinaire par les acides gras libérés, qui favorisent l'autoxydation.

Avec l'acier inoxydable, le noircissement des matières grasses est beaucoup moins intense et devient négligeable si nous opé-

(1). M. LOURY et J. MAX, *Oléagineux* (1946), **1**, 26.
(2). M. SCHLENKER, *Chem. u. tech., der Fette u. Fettprod.* (1937), 477.

rons en atmosphère de gaz inerte après désaération des divers constituants.

Des déterminations d'indice d'iode par la méthode de HANUS nous ont montré des chutes d'indice appréciables et des dosages de peroxydes par la méthode de LEA ([3]) nous ont permis de mettre en évidence des quantités de peroxydes notables.

L'étude de l'autoxydation des corps gras ([4]), ([5]), ([6]), ([7]) montre effectivement la formation de peroxydes intermédiaires, avant une dégradation plus poussée.

Les auteurs notent également un abaissement d'indice d'iode et une augmentation d'indice de saponification ; C. PAQUOT ([6]), en particulier, constate des abaissements d'indice d'iode pour l'oléate de méthyle de 15 unités et CARRIÈRE ([8]) de 70 unités pour le linoléate de méthyle.

Pour notre part, avec l'huile d'arachides, I. J. = 93,2, I. Peroxyde = 2 après un chauffage de neuf heures à 180° dans une bombe d'acier ordinaire, après défournement les caractéristiques étaient les suivantes :

I. J. = 85,1. — I. Peroxyde = 55.

Si nous opérions, dans le même autoclave, un soutirage après un premier chauffage de cinq heures suivi d'une seconde opération de deux heures, l'abaissement de l'indice d'iode était plus net :

I. J. = 81,5. — I. Peroxyde = 68,5.

Parallèlement, dans les mêmes conditions expérimentales que ci-dessus, dans une bombe en acier inoxydable, nous obtenions un mélange d'huile et d'acides gras très faiblement colorés dont les indices étaient les suivants :

I. J. = 94,1. — I. Peroxyde = 5,0.

(3). C.-H. LEA, *Rancidity in Ed. Fats*, Chem. Pub. C°, New-York (1939).
(4). J. MOUREU et DUFRAISSE, *C.R. du II^e Congrès Solvay* (1925), 526.
(5). G. DUPONT et J. ALLARD, *C.R.* (1930), **190**, 1419.
(6). C. PAQUOT, *Ind. Corps Gras* (1947), **3**, 111-117.
(7). D. SWERN, J.-T. SCANLAN, H.-B. KNIGHT, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* (1948), **25**, 193-200.
(8). M. CARRIÈRE et PELLERO, *Bull. Mat. Grasses* (1946), **30**, 18.

Nous voyons par conséquent que le fer combiné avec les acides gras libérés favorise l'autoxydation des corps gras au cours de leur hydrolyse à l'autoclave et explique le noircissement observé après la réaction.

Avec l'huile de palme I. J. = 55, dans une bombe en acier ordinaire, sans chasser l'air, au bout de six heures de chauffage à 180°, I. J. = 52,8. Avec le suif I. J. = 38,5 dans les mêmes conditions, au bout de sept heures de chauffage, nous avions I. J. = 36,5. De même avec l'huile de coprah I. J. = 8, après un chauffage de cinq heures, suivi après soutirage d'un nouveau chauffage de deux heures, nous notions I. J. = 7,1, I. Peroxyde = 11.

L'abaissement de l'indice d'iode et la coloration des acides gras sont négligeables, après hydrolyse de l'huile d'arachides par exemple, si nous opérons dans un autoclave en acier inoxydable, et si après avoir désaéré l'huile et l'eau, nous assurons un barbotage de gaz inerte avant de commencer le chauffage.

La nature du récipient et les précautions préliminaires à prendre avant le début de la réaction, ont donc la plus grande importance pour l'obtention d'acides gras très clairs et directement utilisables en savonnerie ou en stéarinerie, sans distillation préalable.

II. — Eaux glycérineuses.

Les eaux glycérineuses, après élimination du catalyseur par simple filtration à chaud, ne renferment plus aucun corps solide en suspension.

De même, elles sont dépourvues de sels en solution puisque nous avons utilisé un catalyseur, SiO_2, insoluble dans l'eau et exempt de sels comme nous l'avons indiqué dans sa préparation. Nous savons, en effet, que la présence d'acide sulfurique ou de cendres dans les eaux glycérineuses limite leurs usages.

Nos précautions opératoires nous ont permis l'obtention d'eaux glycérineuses incolores ; en effet, l'oxydation poussée des matières grasses donne des acides oxydés solubles qu'il faut éliminer.

Pour obtenir industriellement la glycérine, il faut tout d'abord évaporer jusqu'à la concentration de 88 %. Avec le suif traité précédemment, au premier soutirage, les eaux réactionnelles renferment 21,1 % de glycérine, alors qu'au second soutirage, elles n'en contiennent plus que 8,1 %. Nous concevons facilement qu'après le second soutirage, leur teneur en glycérol sera encore plus faible et qu'elles n'offriront plus aucun intérêt.

Après la concentration, une distillation permet d'obtenir, en particulier, avec le procédé de scission décrit ci-dessus, une glycérine très pure.

Après redistillation, elle pourra donner une glycérine pharmaceutique ou une « glycérine pour dynamite ».

La concentration et la distillation peuvent être réalisées par des procédés usuels.

III. — Catalyseur.

Dans les procédés classiques d'hydrolyse, nous savons que le catalyseur reste sous forme de combinaison saline avec les acides gras libérés, passe en solution dans les eaux glycérineuses dans le cas de la scission sulfurique, et doit être précipité sous forme de sel de calcium dans le procédé Twitchell.

Pour notre part, employant un catalyseur insoluble dans l'eau et les corps gras, il nous est possible de le récupérer d'une manière rapide et aisée, par simple filtration à chaud.

Le catalyseur pourrait retenir par absorption des acides gras ou des glycérides ; expérimentalement nous ne l'avons pas constaté. D'ailleurs, les travaux de Harkins (9) sur des gels de silice mis en présence d'acide oléique en solution benzénique très diluée, ont montré que les molécules d'acide oléique à chaînes carbonées trop longues, ne pouvaient pénétrer dans les capillaires des gels de silice et à plus forte raison dans ceux des gelées.

La silice récupérée après une première opération a pu être réutilisée une seconde fois, ses propriétés étant identiques à celles d'une SiO_2 fraîchement préparée.

(9). W.-D. Harkins, *Colloïd. symp. Monog.* (1925), **2**, 141.

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement des différents constituants au cours du chauffage en autoclave.

En ce qui concerne la phase grasse, nous avons montré l'influence du métal de l'autoclave utilisé et celle des conditions opératoires initiales sur le noircissement des produits en réaction.

Nous avons également étudié la récupération de la glycérine dans les eaux glycérineuses très claires et sans sel en dissolution. Quant au catalyseur, nous avons montré qu'il était récupérable et réutilisable au moins une nouvelle fois.

CONCLUSION

Ce travail avait pour objet l'étude d'un procédé d'hydrolyse des corps gras en autoclave. Evitant de faire appel aux catalyseurs classiques qui se mélangent aux produits de la réaction et compliquent leur séparation, nous avons utilisé la silice hydratée insoluble dans l'eau et les corps gras. Nous avons opéré en particulier à des pressions relativement peu élevées, de l'ordre d'une dizaine d'atmosphères, en des durées de réactions comparables à celles des procédés usuels.

Dans la première partie, après avoir signalé différentes préparations faciles et peu coûteuses du catalyseur, nous avons étudié son comportement avec les corps gras en présence d'eau.

Dans la seconde partie, nous avons étudié l'hydrolyse de plusieurs corps gras industriels, en fonction du temps, à 180°-198°-225° et tracé les courbes représentatives (94 % de suif en particulier sont hydrolysés à 180° en près de sept heures, en moins de cinq heures à 198° et en trois heures à 225° ; de même, 94,5 % d'huile de palme sont scindés en moins de six heures à 180° et en près de deux heures à 225°). Nous avons essayé de déterminer le mécanisme de la réaction, nous avons mis en évidence la marche par étapes de l'hydrolyse des glycérides, la réactivité différente des fonctions esters d'un même triglycéride et la libération plus facile des acides saturés que celle des acides non saturés. L'étude spéciale de la tristéarine, glycéride de synthèse, nous a permis de préciser quelques points du mécanisme de la réaction. Nous avons également étudié à 180° l'hydrolyse de la triacétine.

Dans la troisième partie, nous nous sommes occupés de la statique de la réaction, déterminant en particulier la limite pratique

de l'hydrolyse en fonction de la quantité d'eau réactionnelle. Nous avons réalisé également des scissions presque totales grâce à des soutirages.

La quatrième partie a été consacrée à l'étude du comportement de la phase grasse dont le noircissement est fonction de la nature du récipient utilisé et des conditions opératoires. Nous avons porté notre attention sur l'état des eaux glycérineuses et consacré nos recherches à la récupération et à la réutilisation du catalyseur.

L'avantage principal de ce procédé réside donc dans l'emploi d'un catalyseur peu corrosif et insoluble tant dans l'eau que dans la phase grasse avec laquelle il ne donne aucun composé. De plus, les acides gras ainsi obtenus sont directement utilisables dans l'industrie ; en savonnerie en particulier, par simple neutralisation, dans des installations artisanales, il permet la fabrication de savon peu hydraté seul susceptible de donner du savon en poudre.

Les eaux glycérineuses incolores qui ne renferment pas de sels en solution permettent également d'obtenir un glycérol très pur. De plus, le catalyseur offre l'avantage d'être récupérable par simple filtration à chaud et même d'être réutilisable. Pour terminer, signalons que la préparation de ce catalyseur à partir de produits industriels est très simple et peu coûteuse.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

AUTOXYDATION DES CORPS GRAS

Vu : *Le Doyen*,
G. BRUS.
Bordeaux, le 4 novembre 1948.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 8 novembre 1948.
Le Recteur,
A. MARCHAUD.

IMPRIMERIE BIÈRE
18. Rue du Peugue — BORDEAUX

N° 428 imprimeur
Dépôt légal : 2e trim. 1954.